

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-341539  
(43)Date of publication of application : 27.11.2002

---

(51)Int.Cl. G03F 7/039  
C08F220/10  
C08F232/00  
C08F234/00  
C08K 5/16  
C08K 5/34  
C08K 5/36  
C08L 33/04  
C08L 45/00  
G03F 7/004  
H01L 21/027

---

(21)Application number : 2001-149620 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD  
(22)Date of filing : 18.05.2001 (72)Inventor : SATO KENICHIRO  
KODAMA KUNIHIKO

---

(30)Priority  
Priority number : 2001068849 Priority date : 12.03.2001 Priority country : JP

---

## (54) POSITIVE RESIST COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a positive resist composition excellent in resolution and exposure margin, which can be suitably used for microphotofabrication using far-UV rays, particularly ArF excimer laser light.

**SOLUTION:** The positive resist composition contains (A) a specified resin which has aliphatic cyclic hydrocarbon groups and increases the dissolving rate with respect to an alkali developer by the effect of an acid and (B) a specified compound which produces an acid by irradiation with active rays or radiation.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-341539

(P2002-341539A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002.11.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
G 0 3 F 7/039  
C 0 8 F 220/10  
232/00  
234/00  
C 0 8 K 5/16

識別記号  
6 0 1

F I  
G 0 3 F 7/039  
C 0 8 F 220/10  
232/00  
234/00  
C 0 8 K 5/16

テ-マコ-1\*(参考)  
6 0 1 2 H 0 2 5  
4 J 0 0 2  
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 105 頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号 特願2001-149620(P2001-149620)  
(22) 出願日 平成13年5月18日(2001.5.18)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-68849(P2001-68849)  
(32) 優先日 平成13年3月12日(2001.3.12)  
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000005201  
富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地  
(72) 発明者 佐藤 健一郎  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内  
(72) 発明者 児玉 邦彦  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内  
(74) 代理人 100105647  
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に統く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

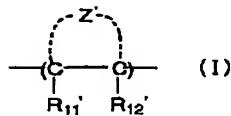
【課題】 遠紫外光、特にArFエキシマレーザー光を使用したミクロフォトファブリケーションに於いて好適に使用することができる、解像力、露光マージンの優れたポジ型レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する特定の樹脂、及び(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する特定の化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

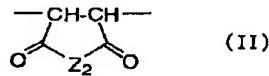
【請求項1】 (A) 脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物において、(A)の樹脂が、下記一般式(I)で表される繰返し構造単位、一般式(I I)で表される繰返し構造単位、及び一般式(I I I)で表される繰返し構造単位を有する樹脂であり、(B)の化合物が、下記一般式(I a)又は一般式(I I b)で表される化合物であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【化1】



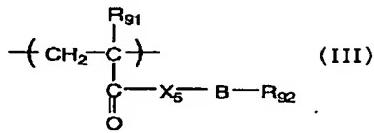
式(I)中:  $R_{11}'$ ,  $R_{12}'$ は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す。 $Z'$ は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

## 【化2】



一般式(I I)中:  $Z_2$ は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。ここで $R_{41}$ は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 $R_{42}$ は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脑残基を表す。

## 【化3】



一般式(I I I)中:  $R_{91}$ は、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子又は $-CN$ を表す。 $X_5$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{93}-$ 、又は $-NR_{93}SO_2-$ を表す。 $R_{93}$ は、水素原子、鎖状又は環状アルキル基を表す。Bは、単結合または連結基を表す。 $R_{92}$ は、水素原子、鎖状又は環状アルキル基、アルコキシ基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、 $-COOR_{94}$ 、又は下記一般式(V)~(X)のいずれかで表される基を表す。 $R_{94}$ は、水素原子、または鎖状又は環状アルキル基を表す。

## 【化4】

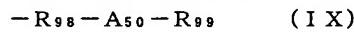
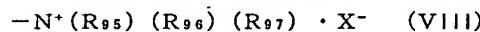
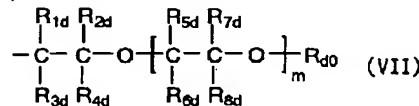
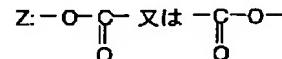
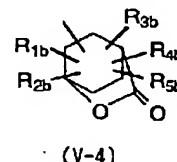
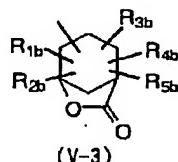
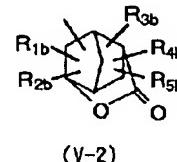
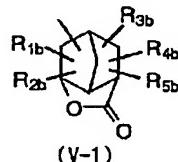
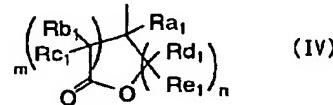
10

20

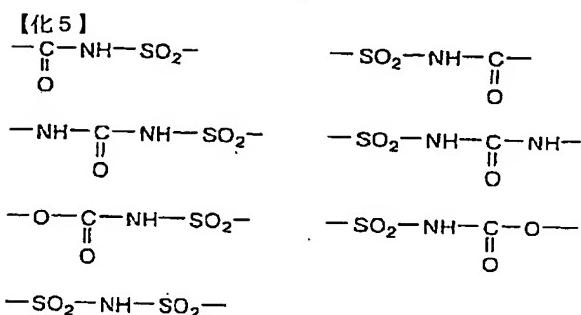
30

40

50

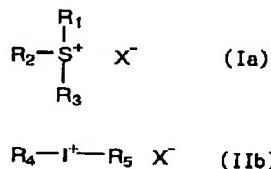


式(IV)において、 $R_{a1}$ 、 $R_{b1}$ 、 $R_{c1}$ 、 $R_{d1}$ 、及び $R_{e1}$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 $m$ 、 $n$ は各々独立に0~3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。式(V-1)~(V-4)において、 $R_{1b}$ ~ $R_{5b}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b}$ ~ $R_{5b}$ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。式(VII)において、 $R_{1d}$ ~ $R_{8d}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{d0}$ は、水素原子、鎖状または環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 $m$ は、1~10の整数を表す。式(VII)中、 $R_{95}$ ~ $R_{97}$ は、各々独立に、水素原子、鎖状または環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。但し、 $R_{95}$ ~ $R_{97}$ は互いに結合して非芳香環、芳香環を形成しても良い。 $X^-$ は、 $R-SO_3^-$ を表す。 $R$ は脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。式(IX)中、 $R_{98}$ は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 $A_{50}$ は、下記に示す官能基のいずれかを表す。



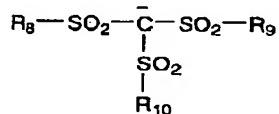
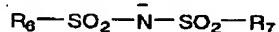
R<sub>99</sub>は、水素原子またはアルキル基を表す。式(X)中、R<sub>100</sub>は、鎖状又は環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

## 【化6】



(上記式中、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。但し、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよく、また、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>とは、互いに結合して環を形成してもよい。X<sup>-</sup>は、下記のアニオンのいずれかを表す。)

## 【化7】

X<sup>-</sup>:

(上記式中、R<sub>6</sub>～R<sub>10</sub>は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表す。但し、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>とは、互いに結合して環を形成してもよく、また、R<sub>8</sub>～R<sub>10</sub>の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項2】 前記一般式(I)におけるZ'が、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい有橋式脂環式構造を形成するための原子団を表すことを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

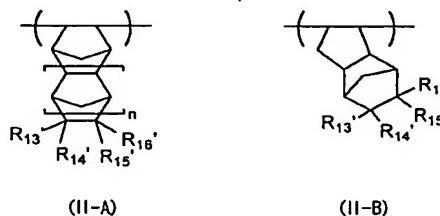
【請求項3】 前記一般式(I)が、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化8】

3

(3)

4

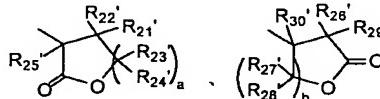


(II-A)

(II-B)

式(II-A)、(II-B)中: R<sub>13</sub>'～R<sub>16</sub>'は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、-COO<sup>H</sup>、-COOR<sub>5</sub>、酸の作用により分解する基、-C(=O)-X-A'-R<sub>17</sub>'、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。ここで、R<sub>5</sub>は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の-Y基を表す。Xは、酸素原子、硫黄原子、-NH-、-NHSO<sub>2</sub>-又は-NHSO<sub>2</sub>NH-を表す。A'は単結合又は2価の連結基を表す。また、R<sub>13</sub>'～R<sub>16</sub>'のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。nは0又は1を表す。R<sub>17</sub>'は、-COOH、-COOR<sub>5</sub>、-CN、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、-CO-NH-R<sub>6</sub>、-CO-NH-SO<sub>2</sub>-R<sub>6</sub>又は下記の-Y基を表す。R<sub>6</sub>は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。-Y基;

## 【化9】



(-Y基中、R<sub>21</sub>'～R<sub>30</sub>'は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。a、bは1又は2を表す。)

【請求項4】 更に、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】 更に有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用するポジ型レジスト組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波

長のエキシマレーザー光 ( $XeCl$ 、 $KrF$ 、 $ArF$ など) を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学增幅系レジストがある。

【0003】一般に化学增幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物(以後、光酸発生剤という)とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基(酸分解性基ともいう)を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】上記化学增幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。 $ArF$ 光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッ칭耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されているが、脂環式炭化水素部位導入の弊害として系が極めて疎水的になるがために、従来レジスト現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(以下TMAH)水溶液での現像が困難となったり、現像中に基板からレジストが剥がれてしまうなどの現象が見られる。このようなレジストの疎水化に対応して、現像液にイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を混ぜるなどの対応が検討され、一応の成果が見られるものの、レジスト膜の膨潤の懸念やプロセスが煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは言えない。レジストの改良というアプローチでは親水基の導入により疎水的な種々の脂環式炭化水素部位を補うという施策も数多くなされている。

【0005】特開平10-10739号公報には、ノルボルネン環等の脂環式構造を主鎖に有するモノマー、無水マレイン酸、カルボキシル基を有するモノマーを重合して得られる重合体を含むエネルギー感受性レジスト材料を開示している。特開平10-111569号公報には、主鎖に脂環式骨格を有する樹脂と感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物が開示されている。

【0006】特開平10-130340号公報には、ノルボルネン構造を主鎖に有する特定の繰り返し構造単位を有するターポリマーを含有する化学增幅型のレジストが開示されている。特開平11-305444号公報には、アダマンタン構造を側鎖に有する繰り返し構造単位と、無水マレイン酸を繰り返し構造単位として含有する樹脂が開示されている。EP1048983A1は、保存安定性、透明性、ドライエッキング性、感度、解像度、パターン形状等の改良を目的として、特定の酸分解

性基を有するノルボルネンからなる繰り返し単位、無水物からなる繰り返し単位、及び脂環式基を有する繰り返し単位を有する樹脂を含有する組成物を開示している。特表平11-501909号は、開始剤、硬化剤、または触媒として使用する塩の有機溶剤に対する溶解性、触媒活性を向上する点から、アニオンとして強酸であるイミド又はメチド酸を有する化合物を提案している。また、Research Disclosure 437031では、光分解でイミド又はメチド酸を発生する化合物のレジスト組成物への応用の可能性を提案している。

【0007】しかしながら、従来のポジ型レジスト組成物は、遠紫外光、特に $ArF$ エキシマレーザー光を使用したミクロフォトファブリケーションに於いて、解像力、露光マージンの評価で充分な成果が得られていなかった。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、遠紫外光、特に $ArF$ エキシマレーザー光を使用したミクロフォトファブリケーションに於いて好適に使用することができる、解像力、露光マージンの優れたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

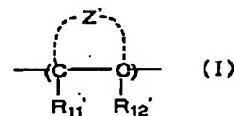
#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学增幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の酸分解性樹脂及び特定の光酸発生剤を用いることにより、本発明の目的が達成されることを見出し本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

【0010】(1) (A) 脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物において、(A)の樹脂が、下記一般式(I)で表される繰り返し構造単位、一般式(I I)で表される繰り返し構造単位、及び一般式(I I I)で表される繰り返し構造単位を有する樹脂であり、(B)の化合物が、下記一般式(I a)又は一般式(I I b)で表される化合物であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

#### 【0011】

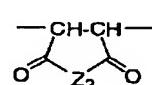
#### 【化10】



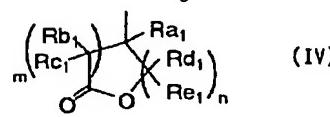
【0012】式(I)中:  $R_{11}'$ ,  $R_{12}'$ は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す。Z'は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

7

【0013】  
【化11】



(II)

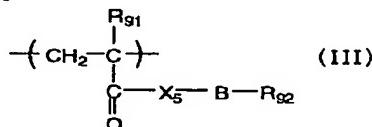


(IV)

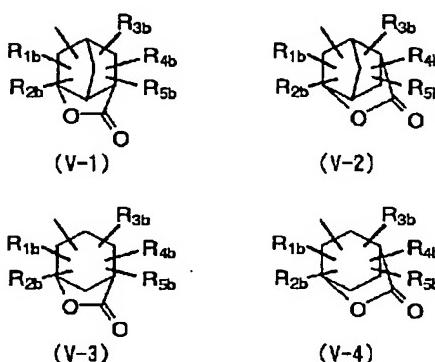
【0014】一般式(II)中:  $Z_2$ は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。ここで $R_{41}$ は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 $R_{42}$ は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脑残基を表す。

10

【0015】  
【化12】

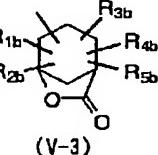


(III)



(V-1)

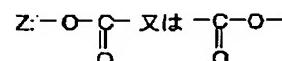
(V-2)



(V-3)



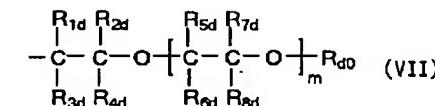
(VII)



【0016】一般式(III)中:  $R_{g1}$ は、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子又は $-CN$ を表す。 $X_5$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{g3}-$ 、又は $-NR_{g3}SO_2-$ を表す。 $R_{g3}$ は、水素原子、鎖状又は環状アルキル基を表す。 $B$ は、単結合または連結基を表す。 $R_{g2}$ は、水素原子、鎖状又は環状アルキル基、アルコキシ基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、 $-COOR_{g4}$ 、又は下記一般式(V)～(X)のいずれかで表される基を表す。 $R_{g4}$ は、水素原子、または鎖状又は環状アルキル基を表す。

20

【0017】  
【化13】



【0018】

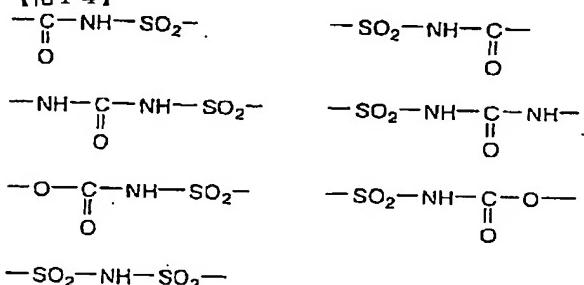
$-N^+(R_{g5})(R_{g6})(R_{g7})\cdot X^-$  (VIII)  
 $-R_{g8}-A_{g9}-R_{g9}$  (IX)  
 $-SO_3R_{100}$  (X)

【0019】式(IV)において、 $R_{a1}$ 、 $R_{b1}$ 、 $R_{c1}$ 、 $R_{d1}$ 、及び $R_{e1}$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 $m$ 、 $n$ は各々独立に0～3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。式(V-1)～(V-4)において、 $R_{1b}$ ～ $R_{5b}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b}$ ～ $R_{5b}$ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。式(VII)において、 $R_{1d}$ ～ $R_{8d}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{d0}$ は、水素原子、鎖状または環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 $m$ は、1～10の整数を表す。式(VIII)中、 $R_{g5}$ ～ $R_{g7}$ は、各々独立に、水素原子、鎖状または環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。但し、 $R_{g5}$ ～ $R_{g7}$ は互いに結合して非芳香環、芳香環を形成しても良い。 $X^-$ は、 $R-SO_3^-$ を表す。 $R$ は脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。式(IX)中、 $R_{g8}$ は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合

わせた2価の基を表す。 $A_{50}$ は、下記に示す官能基のいずれかを表す。

【0020】

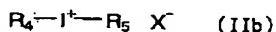
【化14】



【0021】 $R_{99}$ は、水素原子またはアルキル基を表す。式(X)中、 $R_{100}$ は、鎖状又は環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

【0022】

【化15】

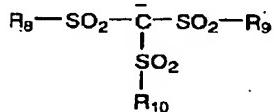
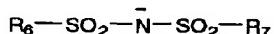


【0023】(上記式中、 $R_1$ ～ $R_5$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。但し、 $R_1$ ～ $R_3$ の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよく、また、 $R_4$ と $R_5$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。 $X^-$ は、下記のアニオンのいずれかを表す。)

【0024】

【化16】

$X^-$ ;



【0025】(上記式中、 $R_6$ ～ $R_{10}$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表す。但し、 $R_6$ と $R_7$ とは、互いに結合して環を形成してもよく、また、 $R_8$ ～ $R_{10}$ の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよい。)

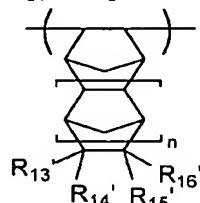
【0026】(2) 前記一般式(I)における $Z'$ が、結合した2つの炭素原子(C—C)を含み、置換基を有していてもよい有橋式脂環式構造を形成するための原子団を表すことを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

ジスト組成物。

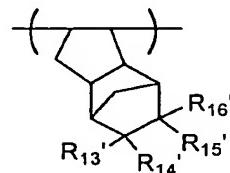
(3) 前記一般式(I)が、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0027】

【化17】



(II-A)

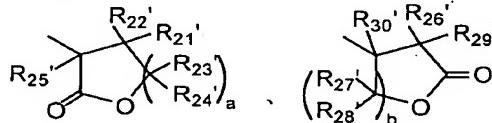


(II-B)

【0028】式(II-A)、(II-B)中： $R_{13}'$ ～ $R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。ここで、 $R_5$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の $-Y$ 基を表す。 $X$ は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 又は $-NHSO_2NH-$ を表す。 $A'$ は単結合又は2価の連結基を表す。また、 $R_{13}'$ ～ $R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 $n$ は0又は1を表す。 $R_{17}'$ は、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-CO-NH-$ 、 $-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ 又は下記の $-Y$ 基を表す。 $R_6$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。 $-Y$ 基；

【0029】

【化18】



【0030】( $-Y$ 基中、 $R_{21}'$ ～ $R_{30}'$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。a、bは1又は2を表す。)

【0031】(4)更に、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(5)更に有機塩基性化合物を含有することを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

【1】(A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂（「酸分解性樹脂」ともいう）。

【0033】本発明の(A)酸分解性樹脂としては、脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する、上記一般式(I)で表される繰返し構造単位、上記一般式(II)で表される繰返し構造単位、及び上記一般式(III)で表される繰返し構造単位を有する樹脂が使用される。

【0034】上記一般式(I)において、R<sub>11'</sub>、R<sub>12'</sub>は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Z'は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0035】上記R<sub>11'</sub>、R<sub>12'</sub>におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。上記R<sub>11'</sub>、R<sub>12'</sub>、R<sub>21'</sub>～R<sub>30'</sub>におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、

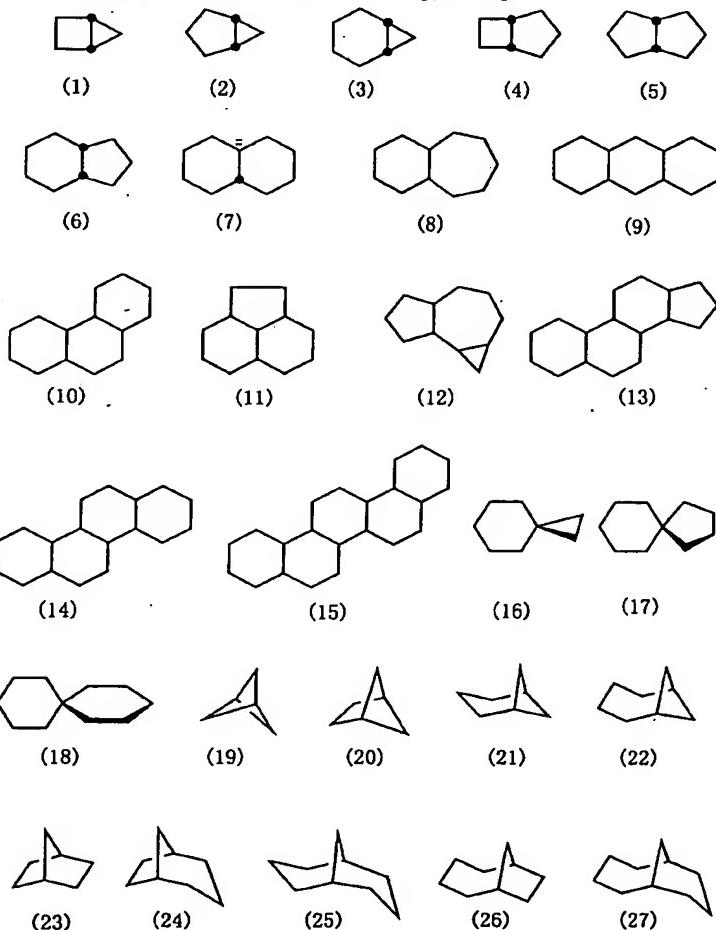
sec-ブチル基、t-ブチル基である。また、R<sub>11'</sub>、R<sub>12'</sub>、R<sub>21'</sub>～R<sub>30'</sub>におけるアルキル基は、置換基を有していてもよい。

【0036】上記のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシリル基、シアノ基、アシリオキシ基等を挙げができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができ、アシリル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシリオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げができる。

【0037】上記Z'の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。形成される脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すものが挙げられる。

#### 【0038】

#### 【化19】



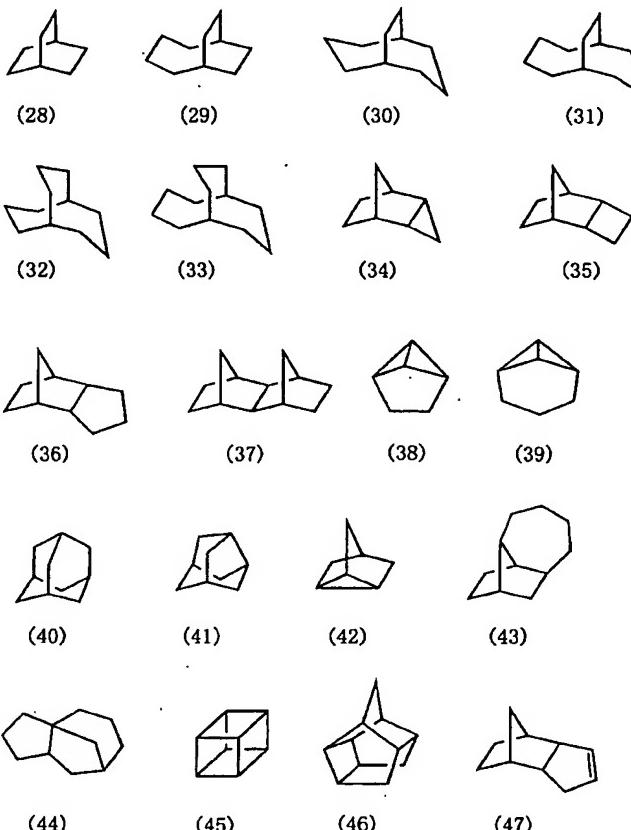
【0039】

13

(8)

14

【化20】



【0040】好ましい有橋式の脂環式炭化水素の骨格としては、上記構造のうち、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47)が挙げられる。

【0041】上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、上記一般式(I1-A)あるいは(I1-B)中のR<sub>13'</sub>～R<sub>16'</sub>を挙げることができる。上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式(I1-A)あるいは(I1-B)で表される繰り返し単位が更に好ましい。

【0042】上記一般式(I1-A)あるいは(I1-B)において、R<sub>13'</sub>～R<sub>16'</sub>は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、-COOH、-COOR<sub>5</sub>、酸の作用により分解する基、-C(=O)-X-A'-R<sub>17'</sub>、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。R<sub>5</sub>は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は前記の-Y基を表す。Xは、酸素原子、硫黄原子、-NH-、-NH<sub>2</sub>、-NHSO<sub>2</sub>NH-を表す。A'は、単結合または2価の連結基を表す。また、R<sub>13'</sub>～R<sub>16'</sub>のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。nは0又は1を表す。R<sub>17'</sub>は、-COOH、-COOR<sub>5</sub>、

-CN、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、-CO-NH-R<sub>6</sub>、-CO-NH-SO<sub>2</sub>-R<sub>6</sub>  
30 又は下記の-Y基を表す。R<sub>6</sub>は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。前記-Y基において、R<sub>21'</sub>～R<sub>30'</sub>は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、a、bは1又は2を表す。

【0043】上記R<sub>13'</sub>～R<sub>16'</sub>におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。

【0044】上記R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>13'</sub>～R<sub>16'</sub>におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

【0045】上記R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>13'</sub>～R<sub>16'</sub>における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル

50

基、ノボルナンエボキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。上記R<sub>13'</sub>～R<sub>16'</sub>のうち少なくとも2つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数5～12の環が挙げられる。

【0046】上記R<sub>17'</sub>におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0047】上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシリル基、シアノ基、アシリオキシ基、アルキル基、環状炭化水素基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げることができ、アシリル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシリオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げができる。また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

【0048】上記A'の2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルファンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられ

る。上記A'におけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

—[C(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)]<sub>r</sub>—

式中、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。rは1～10の整数を表す。

【0049】上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)におけるR<sub>13'</sub>～R<sub>16'</sub>の各種置換基は、上記一般式(I)における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団Zの置換基ともなるものである。

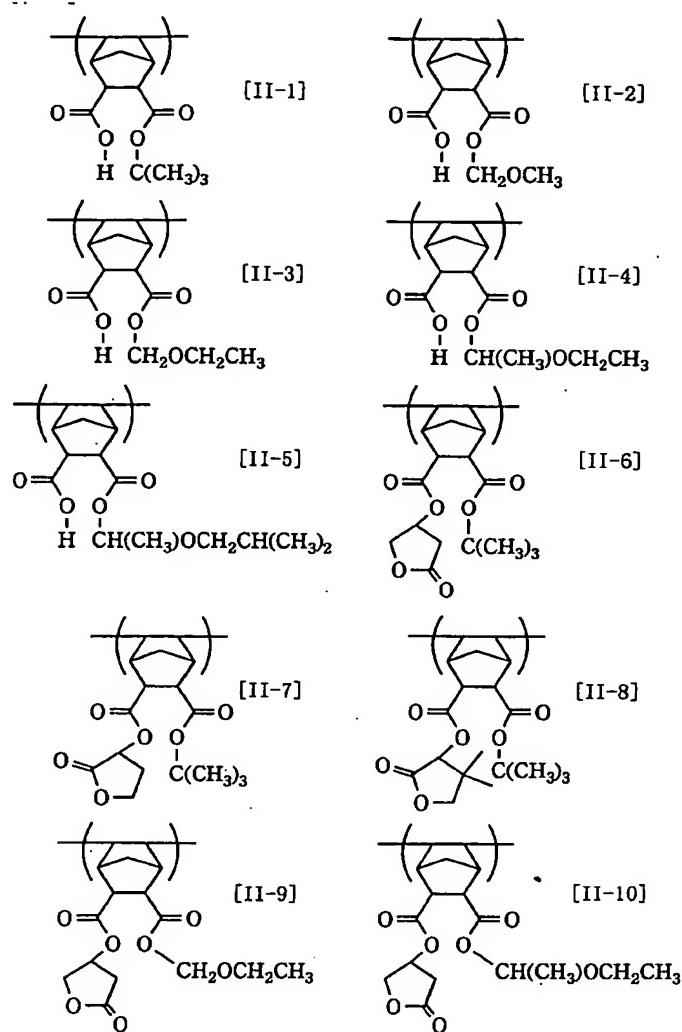
【0050】上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)で表される繰り返し単位の具体例として次の【II-1】～【II-175】が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0051】

【化21】

(10)

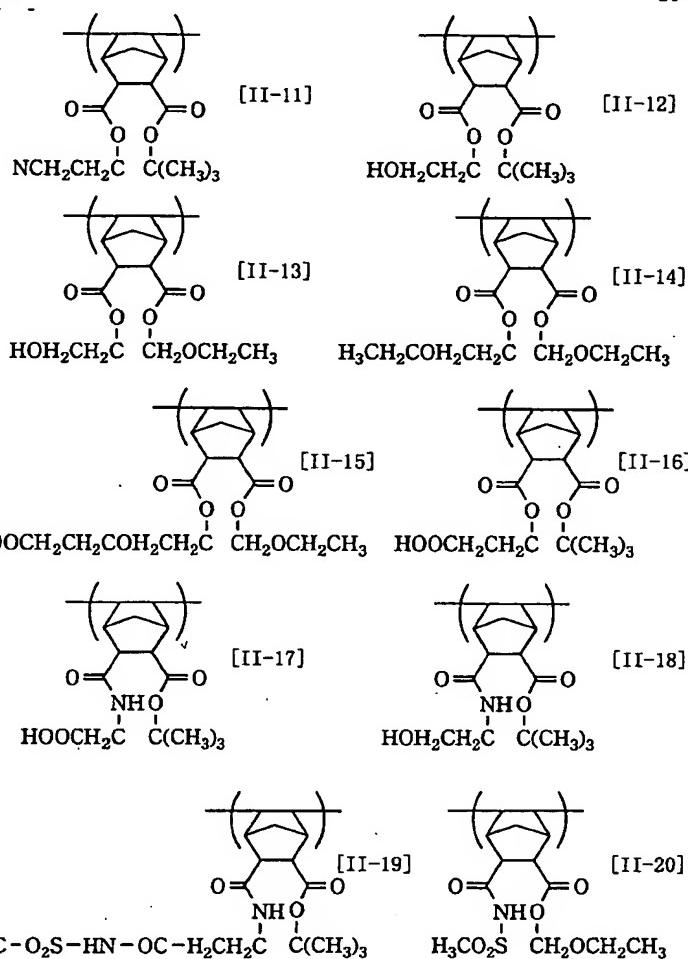
17



【0052】

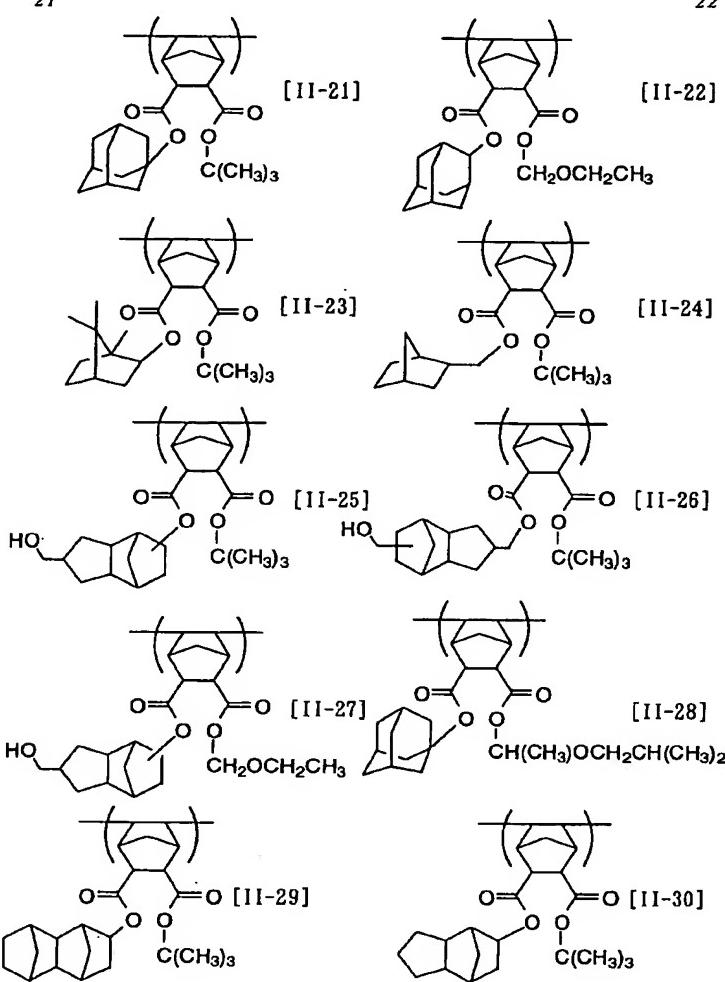
【化22】

19



【0053】

30 【化23】

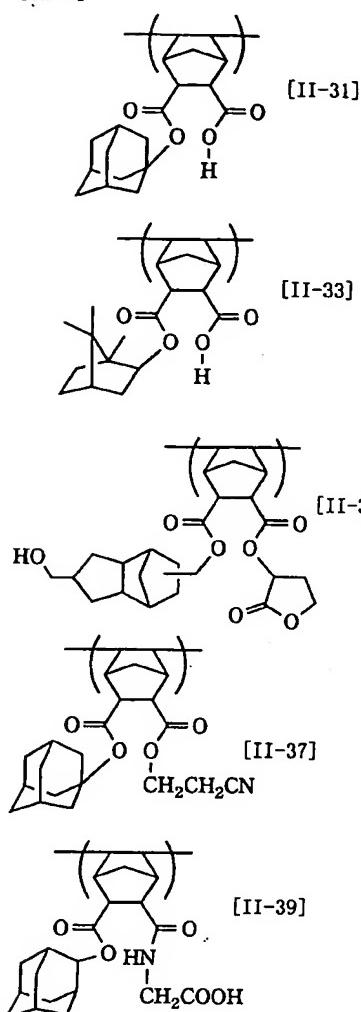


【0.054】

【化24】

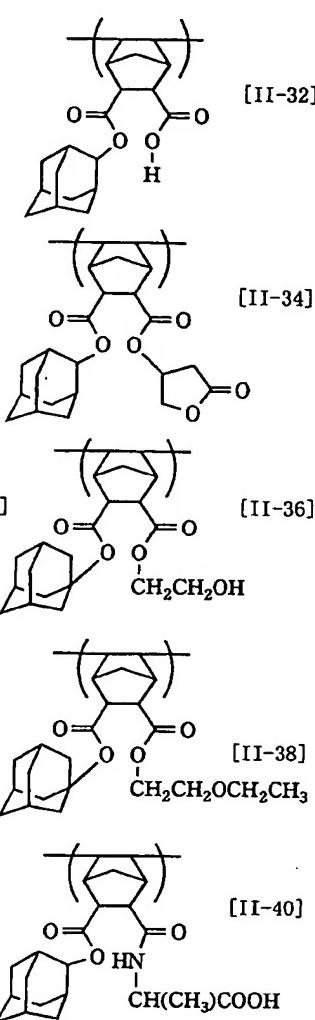
(13)

23



特開2002-341539

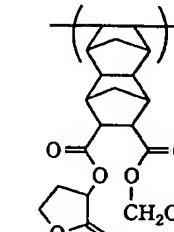
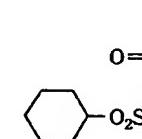
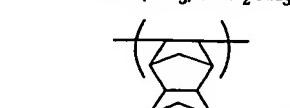
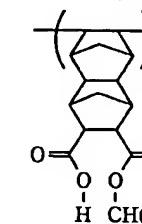
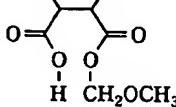
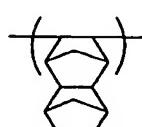
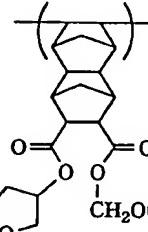
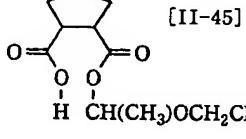
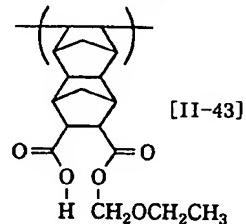
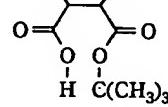
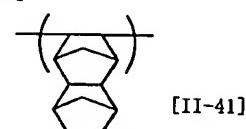
24



【0055】

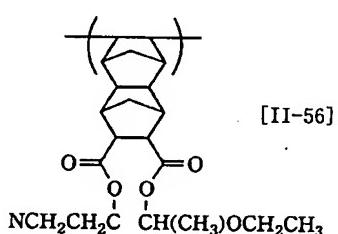
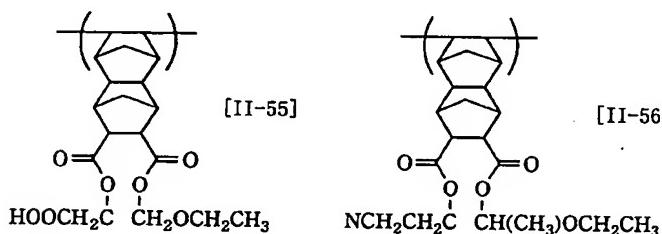
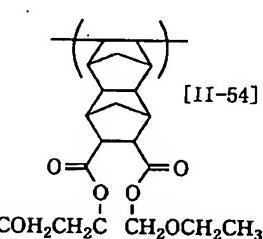
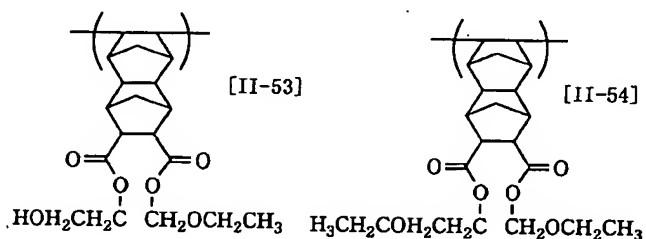
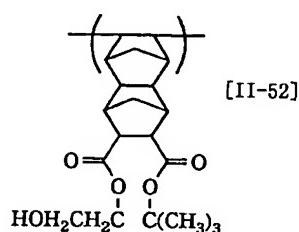
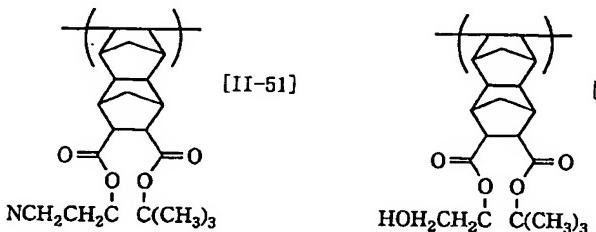
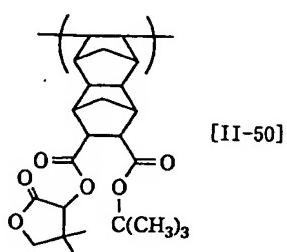
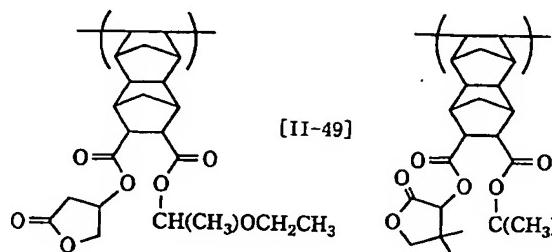
【化25】

25



【0056】

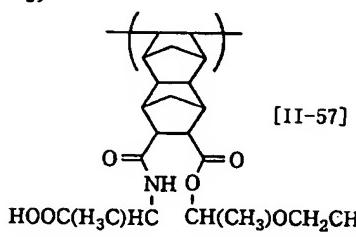
【化26】



【0057】

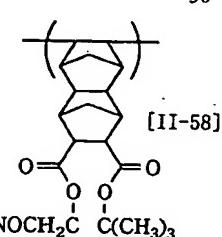
【化27】

29

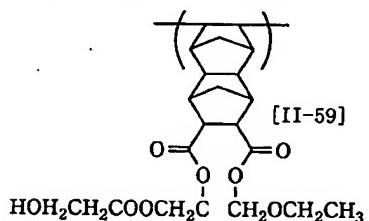


[II-57]

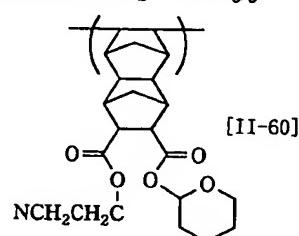
30



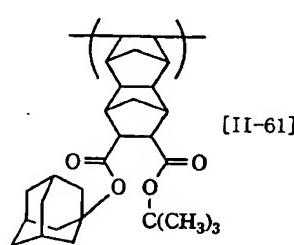
[II-58]



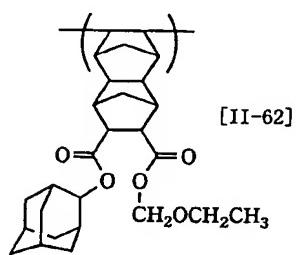
[II-59]



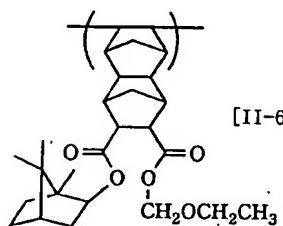
[II-60]



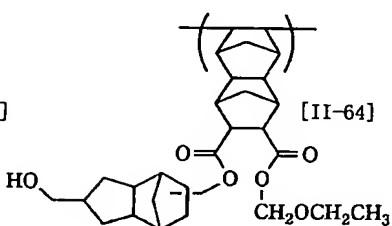
[II-61]



[II-62]



[II-63]



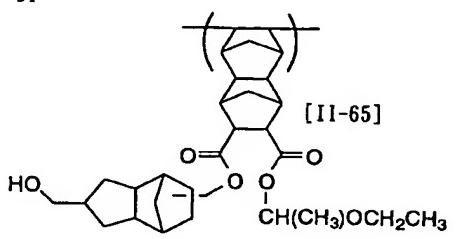
[II-64]

【0058】

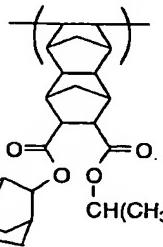
【化28】

(17)

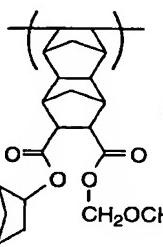
31



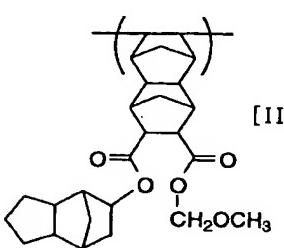
[II-65]



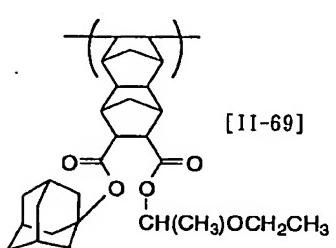
[II-66]



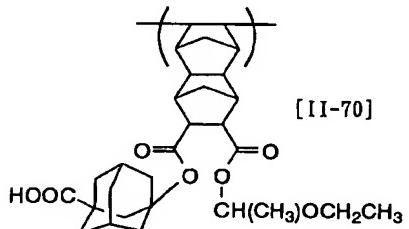
[II-67]



[II-68]



[II-69]



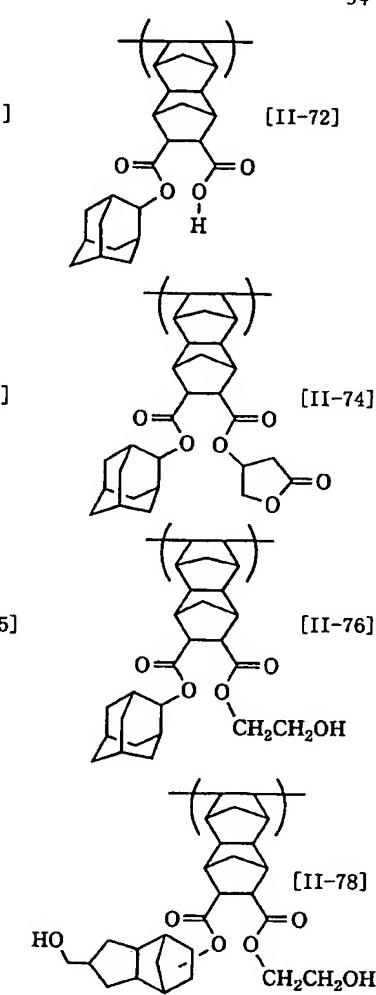
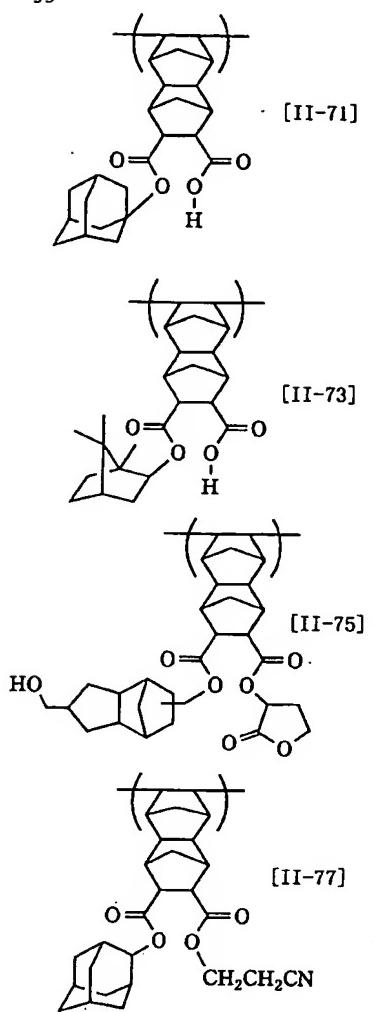
[II-70]

【0059】

【化29】

特開2002-341539

32

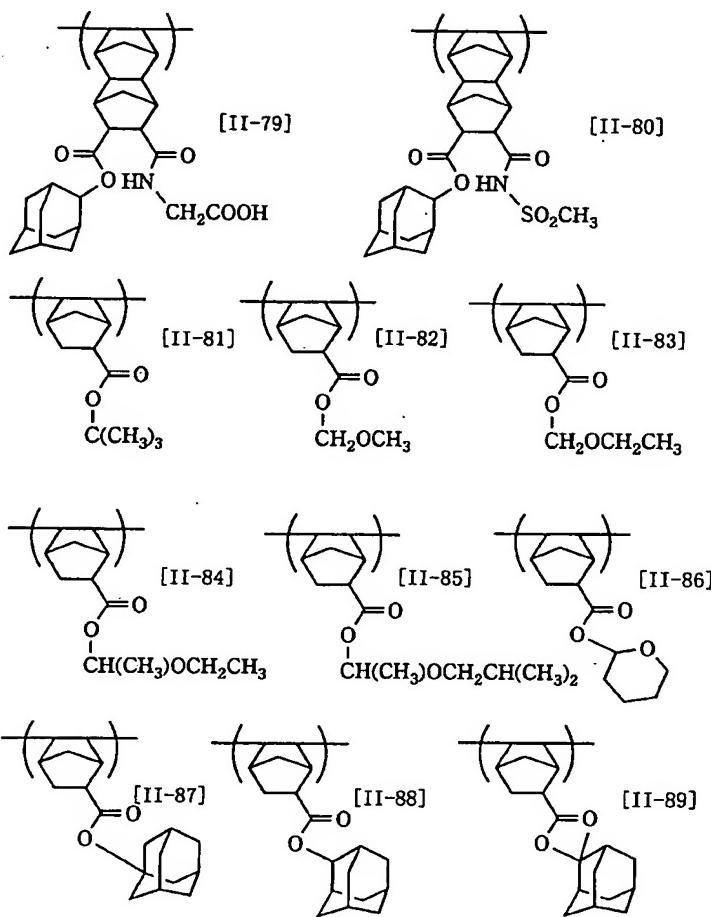


【0060】

【化30】

35

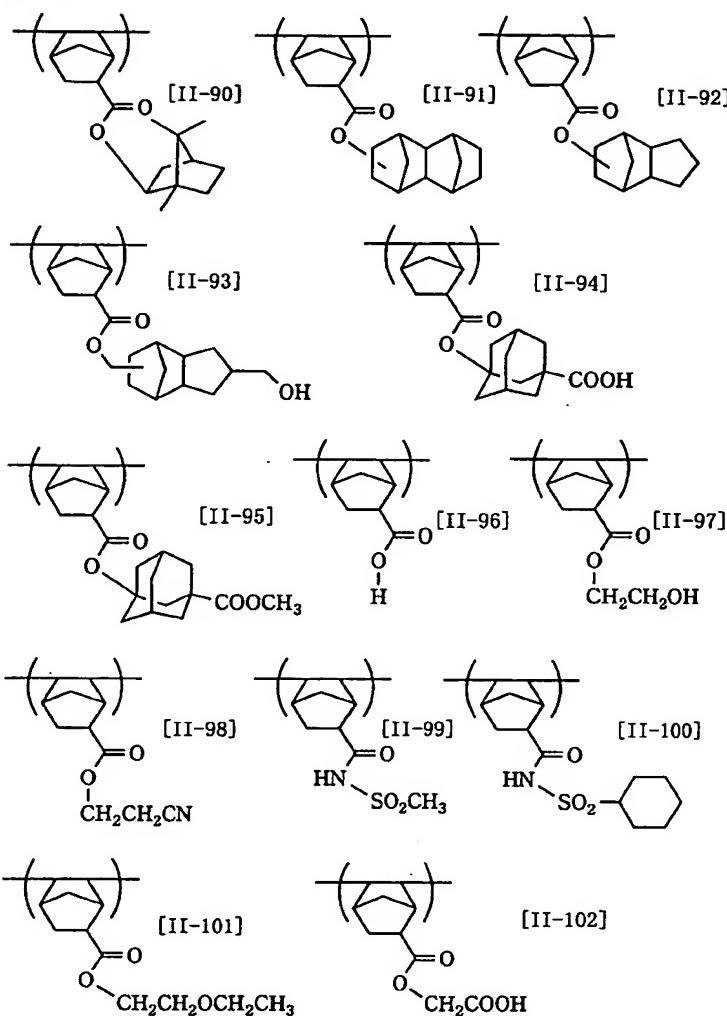
36



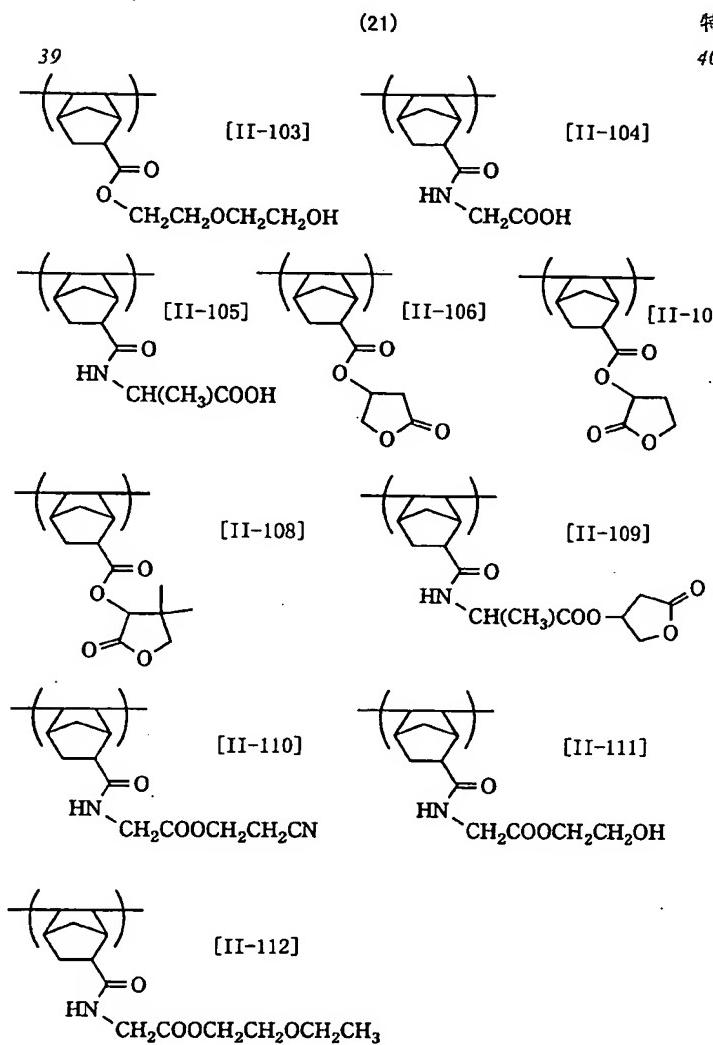
【0061】

【化31】

37



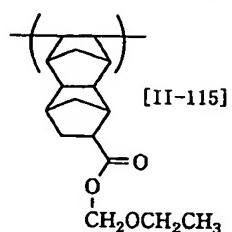
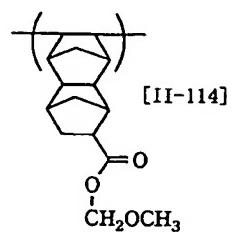
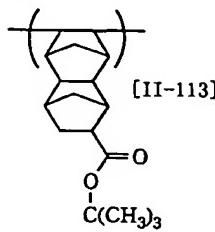
38



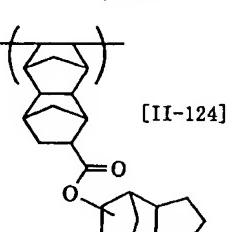
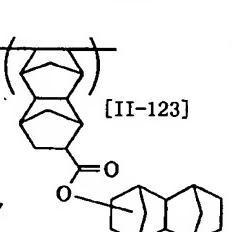
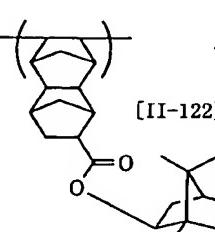
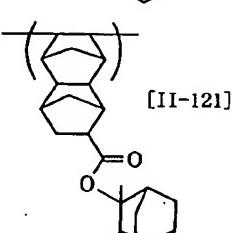
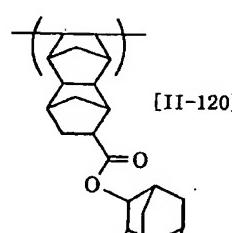
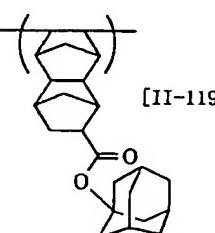
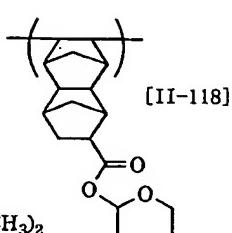
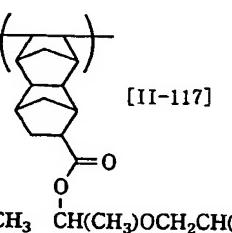
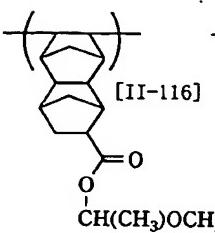
【0063】

【化33】

41



42

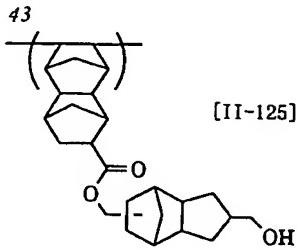


【0064】

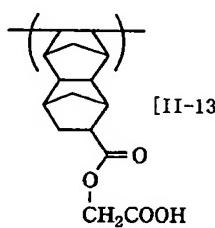
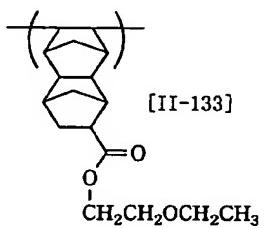
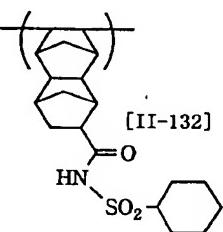
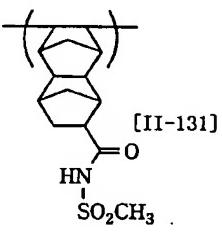
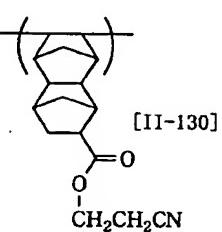
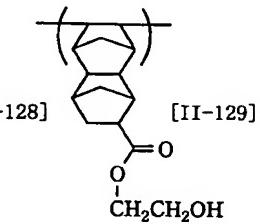
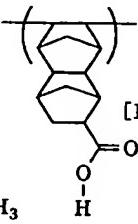
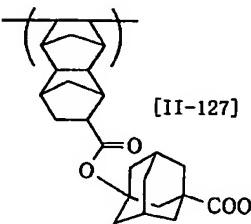
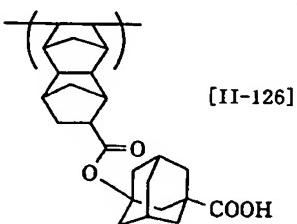
【化34】

43

(23)



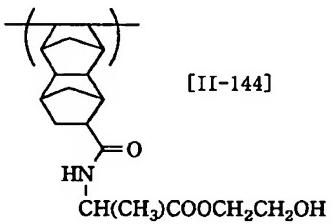
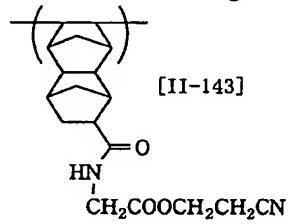
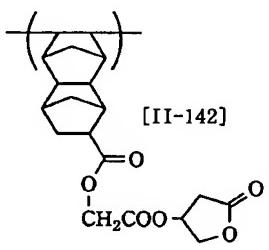
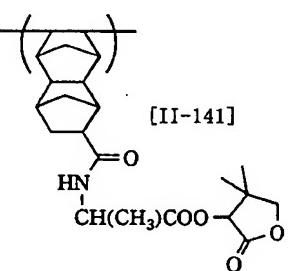
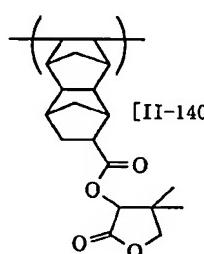
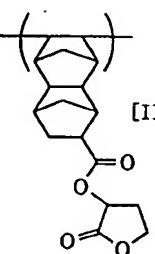
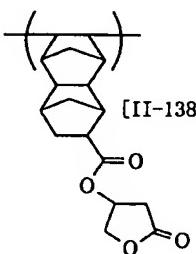
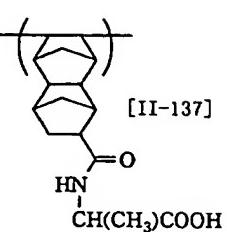
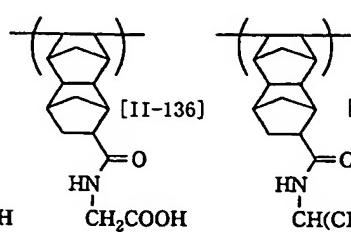
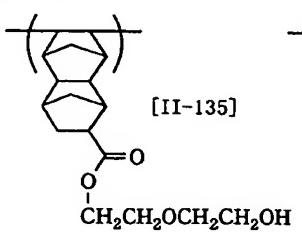
44



【0065】

【化35】

45

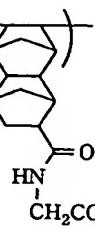


【0066】

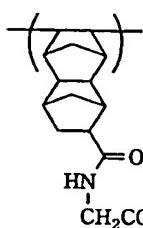
【化36】

(25)

47

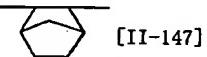


[II-145]



[II-146]

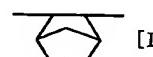
48



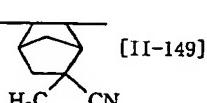
[II-147]



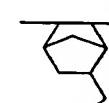
[II-148]



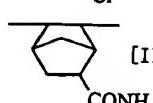
[II-149]



[II-149]



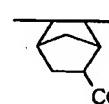
[II-150]



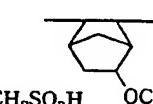
[II-151]



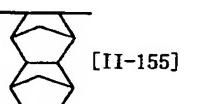
[II-152]



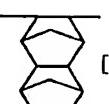
[II-153]



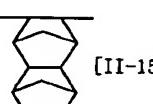
[II-154]



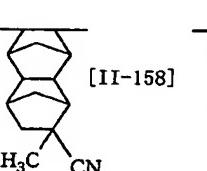
[II-155]



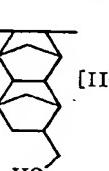
[II-156]



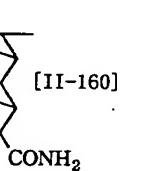
[II-157]



[II-158]

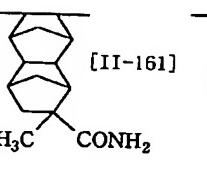


[II-159]

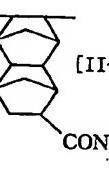


[II-160]

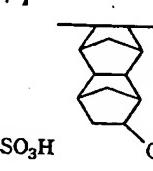
【0067】



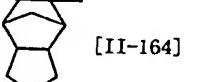
[II-161]



[II-162]



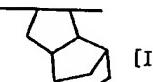
[II-163]



[II-164]



[II-165]



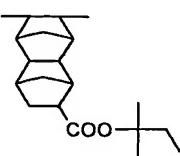
[II-166]

【化37】

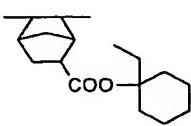
【0068】

【化38】

49

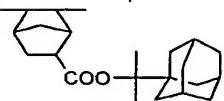


[II-167]

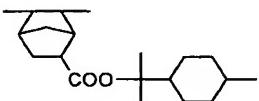


[II-168]

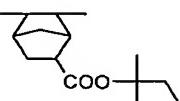
50



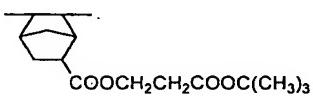
[II-169]



[II-170]



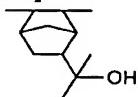
[II-171]



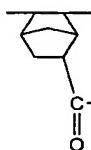
[II-172]

【0069】

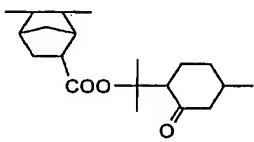
【化39】



[II-173]



[II-174]



[II-175]

【0070】上記一般式(I I)に於いて、Z<sub>2</sub>は、—O—又は—N(R<sub>41</sub>)—を表す。ここでR<sub>41</sub>は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は—OSO<sub>2</sub>—R<sub>42</sub>を表す。R<sub>42</sub>は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脑残基を表す。

【0071】上記R<sub>41</sub>及びR<sub>42</sub>におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。上記R<sub>41</sub>及びR<sub>42</sub>におけるハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。上記R<sub>42</sub>におけるシクロアルキル基としては、シクロベンチル基、シクロヘキシ

ル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

【0072】R<sub>41</sub>及びR<sub>42</sub>としてのアルキル基及びハロアルキル基、R<sub>42</sub>としてのシクロアルキル基又は樟脑残基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基等）、アシリル基（好ましくは炭素数2～5、例えば、ホルミル基、アセチル基等）、アシリルオキシ基（好ましくは炭素数2～5、例えばアセトキシ基）、アリール基（好ましくは炭素数6～14、例えばフェニル基）等を挙げることができる。

【0073】上記一般式(I I)で表される繰り返し単位の具体例として次の【I'-1】～【I'-7】が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0074】

【化40】

40

50

52

しくは炭素数1～4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、アシリル基(好ましくは炭素数2～5、例えば、ホルミル基、アセチル基等)、アシリオキシ基(好ましくは炭素数2～5、例えばアセトキシ基)、アリール基(好ましくは炭素数6～14、例えばフェニル基)等を挙げることができる。

【0077】 $X_5$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{93}-$ 、又は $-NR_{93}SO_2-$ を表す。 $R_{93}$ は、水素原子、鎖状又は環状アルキル基を表す。 $R_{93}$ としての鎖状アルキル基

10 としては、低級アルキル基であり、炭素数1～5のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基などが挙げられる。環状アルキル基としては、例えば炭素数3～12のものが挙げられる。これらは更に置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、アシリル基(好ましくは炭素数2～5、例えば、ホルミル基、アセチル基等)、アシリオキシ基(好ましくは炭素数2～5、例えばアセトキシ基)、アリール基(好ましくは炭素数6～14、例えばフェニル基)等を挙げることができる。

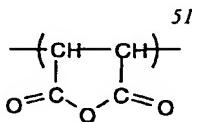
【0078】Bは、単結合または連結基を表す。Bの連結基としては、例えばアルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独或いは2つ以上の基の組み合わせを挙げることができる。Bのシクロアルキレン基としては、好ましくは炭素数3～10のものが挙げられ、例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基を挙げることができる。Bのアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

$-[C(R_x)(R_y)]_z-$

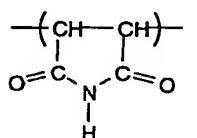
$R_x$ 及び $R_y$ は、各々独立に、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、置換基を有していても良い、鎖状又は環状アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。但し、 $R_x$ 及び $R_y$ は互いに結合して環状アルキル環を形成しても良い。 $R_x$ 又は $R_y$ の鎖

40 状アルキル基としては、直鎖状あるいは分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。環状のアルキル基としては、炭素数3～30個のものが挙げられ、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子を

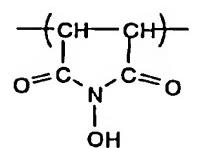
50



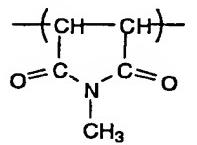
[I'-1]



[I'-2]



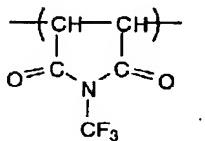
[I'-3]



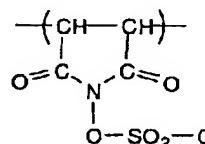
[I'-4]

【0075】

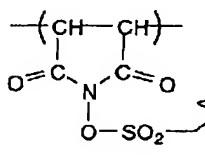
【化41】



[I'-5]



[I'-6]



[I'-7]

【0076】次に、一般式(I')で表される繰り返し単位について説明する。式(I')において、 $R_{91}$ は、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。 $R_{91}$ の低級アルキル基としては、炭素数1～5のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基などが挙げられる。この低級アルキル基は、更に置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子)、アルコキシ基(好ま

含んでいてもよい。具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基、ステロイド残基、テトラヒドロピラニル基、モルホリノ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、一般的には炭素数1～12個、好ましくは炭素数1～10個、更に好ましくは1～4個のものが挙げられ、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げができる。アルケニル基としては、炭素数2～6個のアルケニル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ベンテニル基、ヘキセニル基、シクロペニル基、シクロヘキセニル基、3-オキソシクロヘキセニル基、3-オキソシクロペニル基、3-オキソインデニル基等が挙げられる。これらのうち環状のアルケニル基は酸素原子を含んでいてもよい。アリール基としては、炭素数6～10個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基、フェニチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、メシチルメチル基を挙げができる。上記鎖状又は環状アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、カルボキシル基、シアノ基、水酸基、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基）、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基（好ましくは炭素数2～10、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～10、例えばアセトキシ基）、アリール基（好ましくは炭素数6～14、例えばフェニル基）が挙げられる。R<sub>x</sub>又はR<sub>y</sub>としてアリール基又はアラルキル基については、置換基として、更にアルキル基（好ましくは炭素数1～5、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等）を有していてもよい。この置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基）等の置換基を有していてもよい。Zは1～10の整数であり、好ましくは、1～4である。

【0079】R<sub>92</sub>は、水素原子、鎖状又は環状アルキル基、アルコキシ基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、-COOR<sub>94</sub>、又は上記一般式(I V)～(X)のいずれかで表される基を表す。R<sub>92</sub>及びR<sub>94</sub>としての鎖状アルキル基としては、一般的には炭素数1～30、好まし

くは6～20のものが挙げられる。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ヌーブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ベンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ベンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘptaデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げができる。R<sub>92</sub>及びR<sub>94</sub>としての環状アルキル基としては、一般的に炭素数3～40、好ましくは6～20のものが挙げられる。例えば、シクロプロピル基、シクロペニル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基、ステロイド残基、テトラヒドロピラニル基、モルホリノ基等を挙げができる。

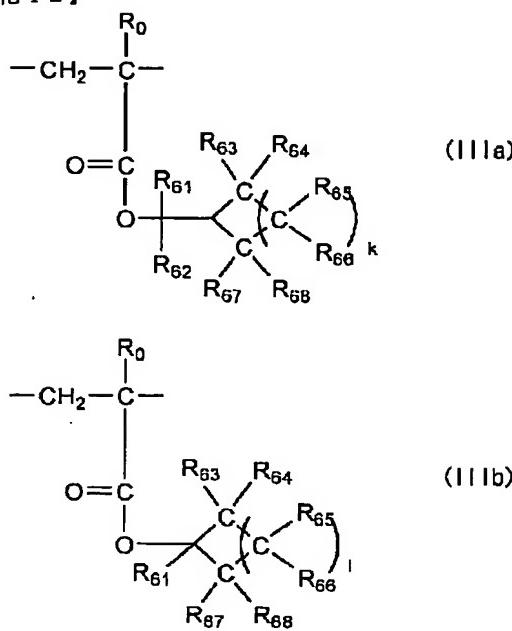
【0080】R<sub>92</sub>及びR<sub>94</sub>としての鎖状アルキル基は置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、アルコキシカルボニル基、アシル基（好ましくは炭素数2～5、例えば、ホルミル基、アセチル基等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～5、例えばアセトキシ基）、アリール基（好ましくは炭素数6～14、例えばフェニル基）、アセチルアミド基等を挙げができる。ここでアルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げができる。R<sub>92</sub>及びR<sub>94</sub>としての環状アルキル基は、置換基として、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、アルコキシカルボニル基、アシル基（好ましくは炭素数2～5、例えば、ホルミル基、アセチル基等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～5、例えばアセトキシ基）、アリール基（好ましくは炭素数6～14、例えばフェニル基）、アセチルアミド基を有していてもよい。ここでアルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げができる。

【0081】R<sub>92</sub>が環状アルキル基である上記一般式(I I I)で表される繰り返し単位として、下記の一般式(I I I a)又は上記一般式(I I I b)で表される繰り返し単位が好ましい。

【0082】

【化42】

55



【0083】一般式 (IIIa) 及び一般式 (IIIb) 中、R<sub>9</sub>は、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基を表す。R<sub>61</sub>及びR<sub>62</sub>は、低級アルキル基を表す。R<sub>63</sub>～R<sub>68</sub>は、各々独立に水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。R<sub>63</sub>とR<sub>64</sub>或いはR<sub>65</sub>とR<sub>66</sub>は、一緒になってカルボニル基を形成してもよい。R<sub>63</sub>とR<sub>65</sub>は、連結してアルキレン鎖を形成してもよい。k及び1は、2～5の整数である。

【0084】上記一般式 (IIIa) 及び (IIIb) で表される繰り返し単位においては、R<sub>61</sub>が結合している3級炭素原子の存在により酸分解性を示す。R<sub>9</sub>は好ましくは水素原子である。R<sub>9</sub>、R<sub>61</sub>～R<sub>68</sub>としての低級アルキル基は、炭素数1～6であり、好ましくは炭素

数1～4である。具体例として、例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基を挙げることができる。R<sub>63</sub>～R<sub>68</sub>としての低級アルコキシ基は、炭素数1～6であり、好ましくは炭素数1～4である。具体例として、例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブロキシ基を挙げることができる。R<sub>9</sub>、R<sub>61</sub>～R<sub>68</sub>としての低級アルキル基及びR<sub>63</sub>～R<sub>68</sub>としての低級アルコキシ基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基（好ましくは炭素数1～3）等を挙げができる。

【0085】R<sub>63</sub>とR<sub>64</sub>、又はR<sub>65</sub>とR<sub>66</sub>とは、一緒になってカルボニル基を形成してもよい。kと1は、好ましくは2～4、更に好ましくは2又は3である。R<sub>63</sub>とR<sub>65</sub>とが連結して形成してもよいアルキレン鎖としては、メチレン鎖、エチレン鎖、プロピレン鎖等好ましくは炭素数3以下である。

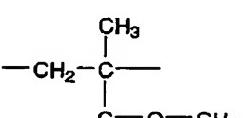
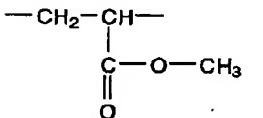
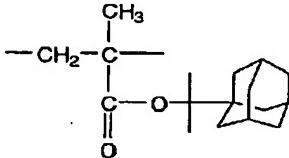
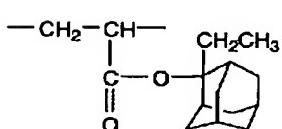
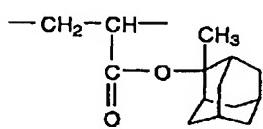
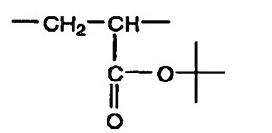
【0086】R<sub>9</sub>のアルコキシ基としては、一般的には炭素数1～30、好ましくは3～20、更に好ましくは4～15のものであり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基等を挙げができる。R<sub>9</sub>のアルコキシ基は、更に置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、R<sub>9</sub>としての鎖状又は環状アルキル基への置換基として説明したものと同様である。

【0087】以下、R<sub>9</sub>がアルキル基、アルコキシ基、水素原子である一般式 (III) で表される繰り返し単位、及び一般式 (IIIa) 及び一般式 (IIIb) で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

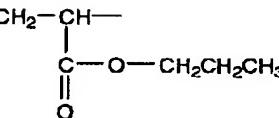
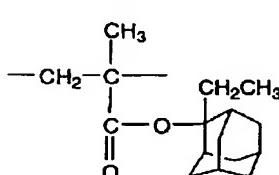
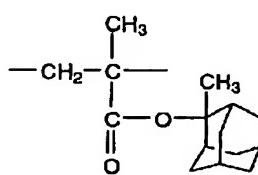
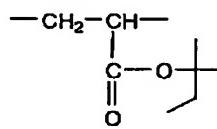
【0088】

【化43】

57



(30)



58

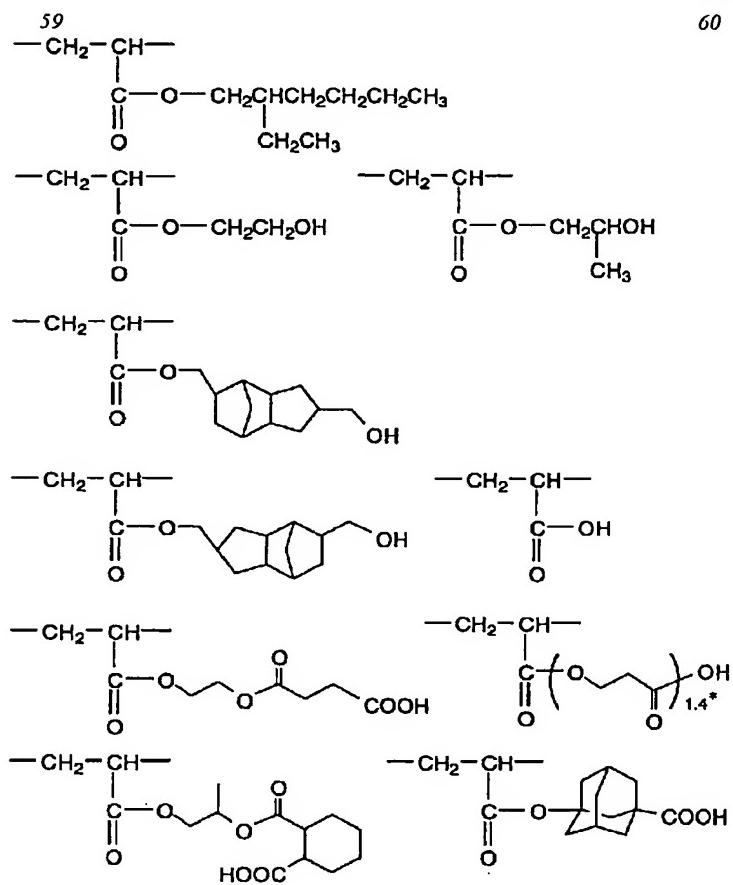
【0089】

【化44】

(31)

特開2002-341539

60



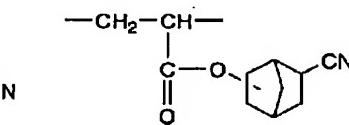
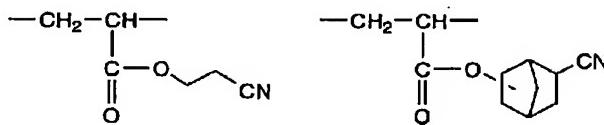
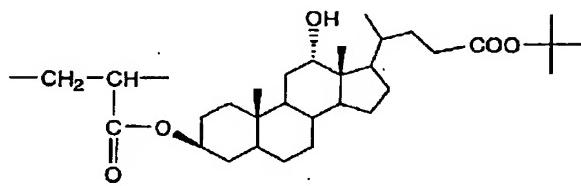
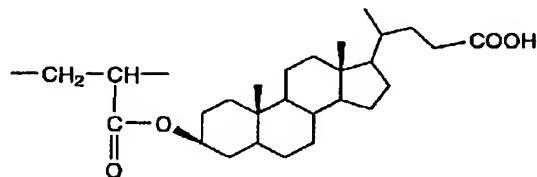
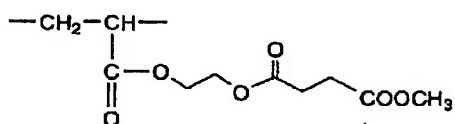
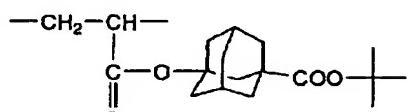
【0090】

【化45】

(32)

特開2002-341539

61

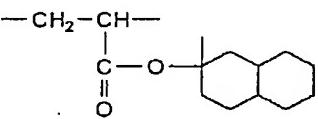
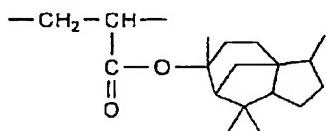
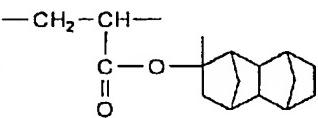
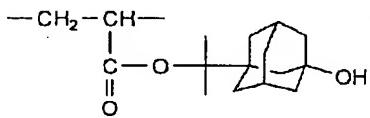
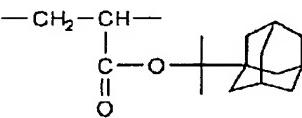
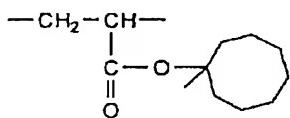
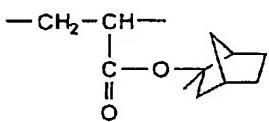
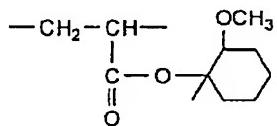
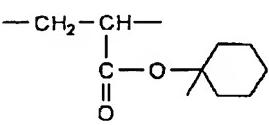
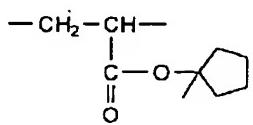
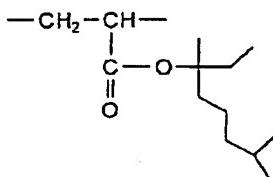
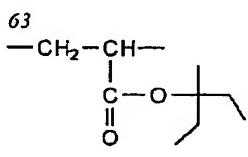


【0091】

【化46】

(33)

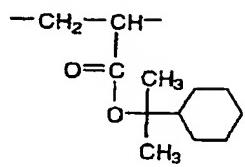
特開2002-341539



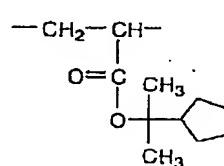
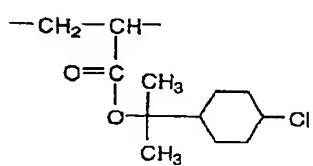
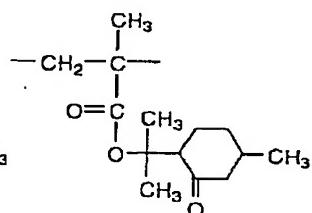
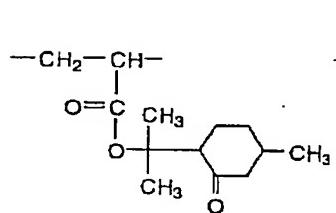
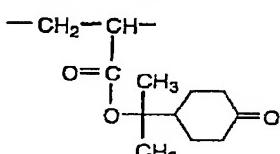
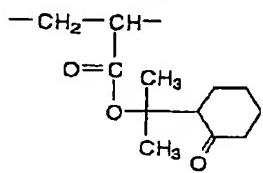
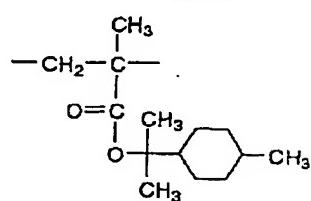
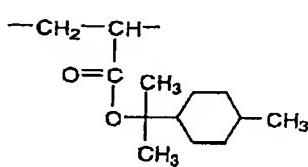
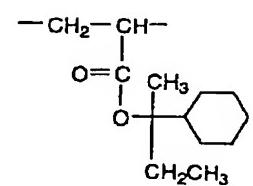
【0092】

【化47】

65



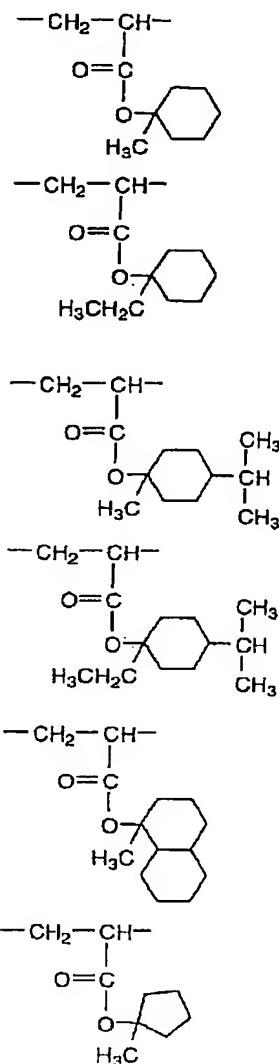
66



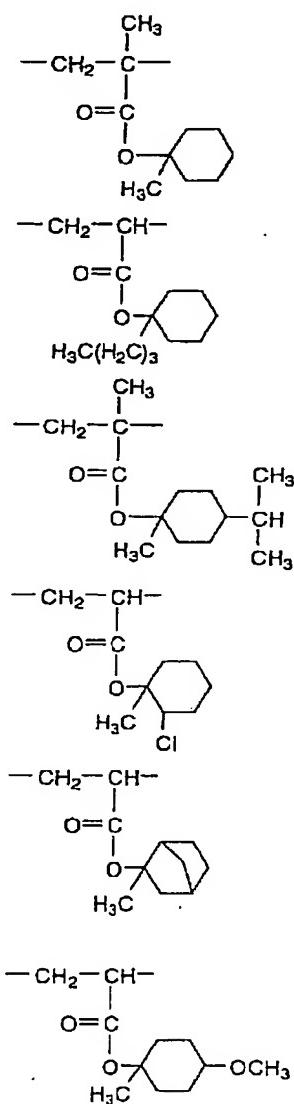
【0093】

30 【化48】

67



68



【0094】\*) 括弧内の基の数が異なる単位の混合であり、平均で括弧内の基を1.4個有していることを表す。

【0095】また、以下に、一般式(I I I)で表される繰返し単位、一般式(I I I a)で表される繰返し単

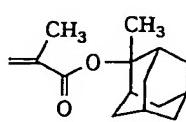
位及び一般式(I I I b)で表される繰返し単位に相当するモノマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0096】

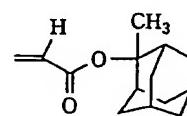
【化49】

69

1

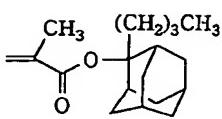


2

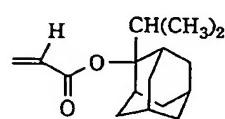


70

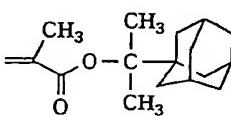
3



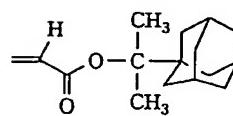
4



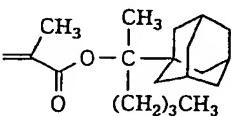
5



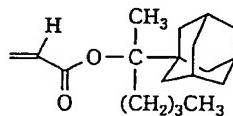
6



7

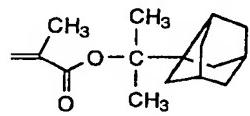


8

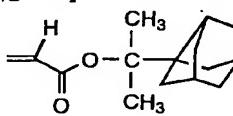


【0097】

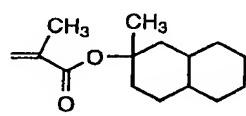
9



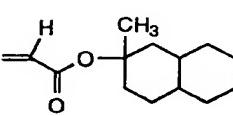
10



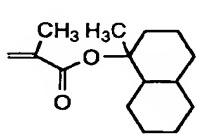
11



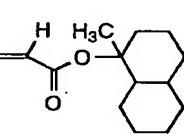
12



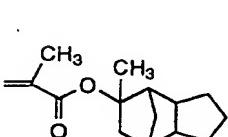
13



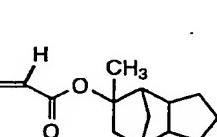
14



15

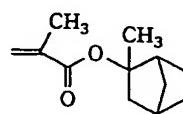


16

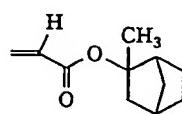


【0098】

【化51】

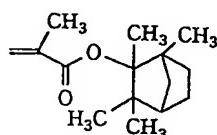
71  
17

18

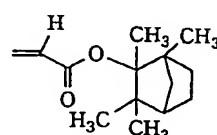


72

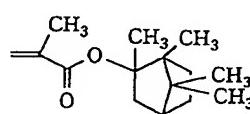
19



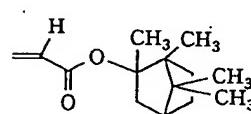
20



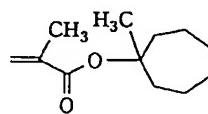
21



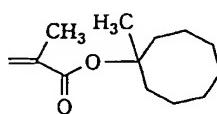
22



23

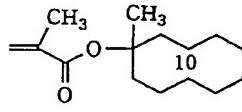


24



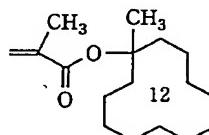
【0099】

25

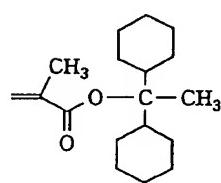


【化52】

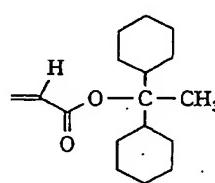
26



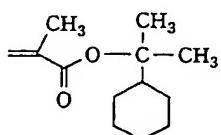
27



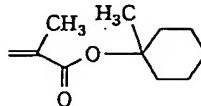
28



29

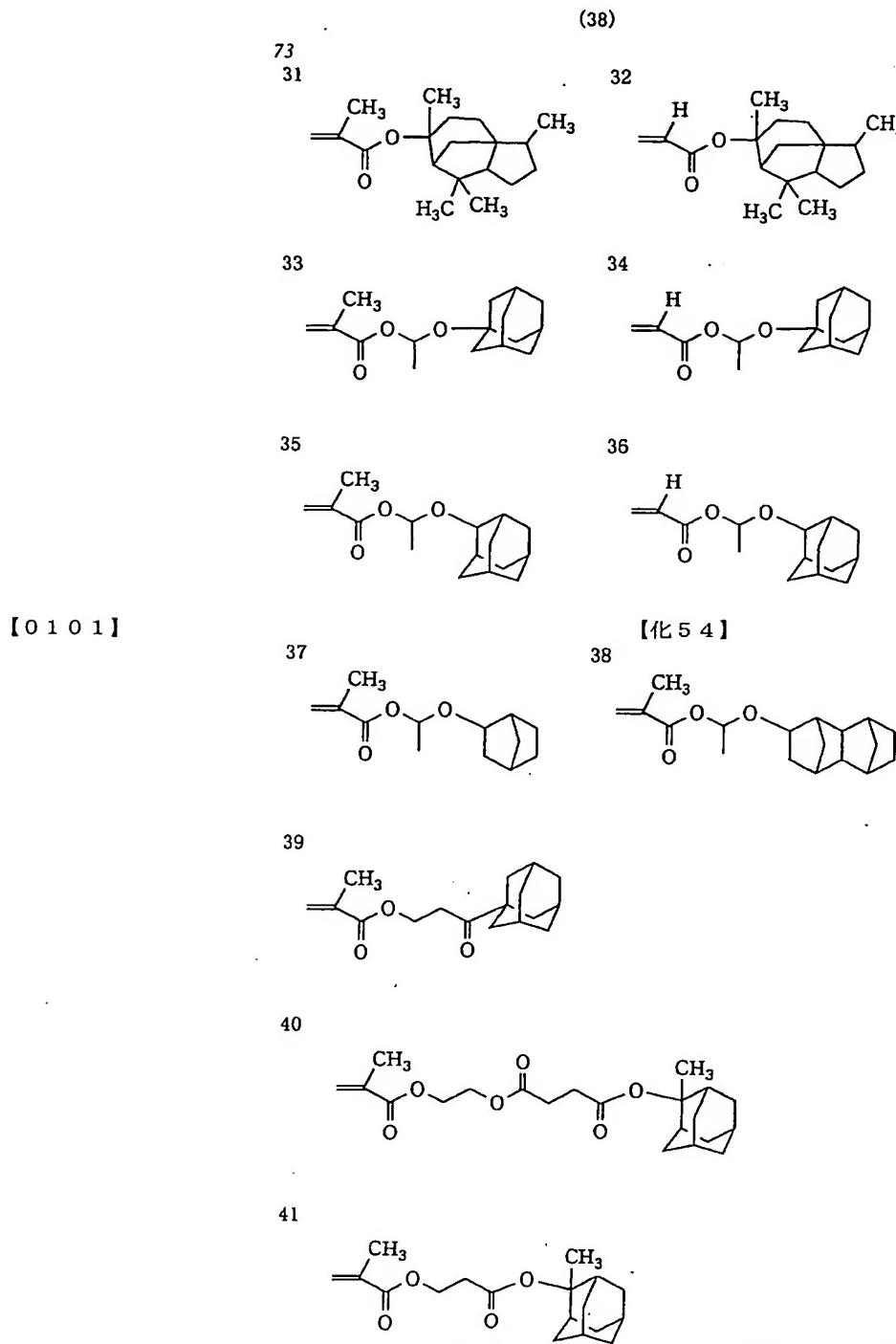


30



【0100】

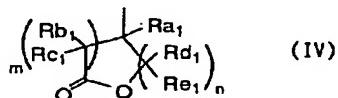
【化53】



【0102】さらに、式(I)における $R_{92}$ が下記の一般式(IV)で表される構造である繰り返し構造単位について説明する。

【0103】

【化55】

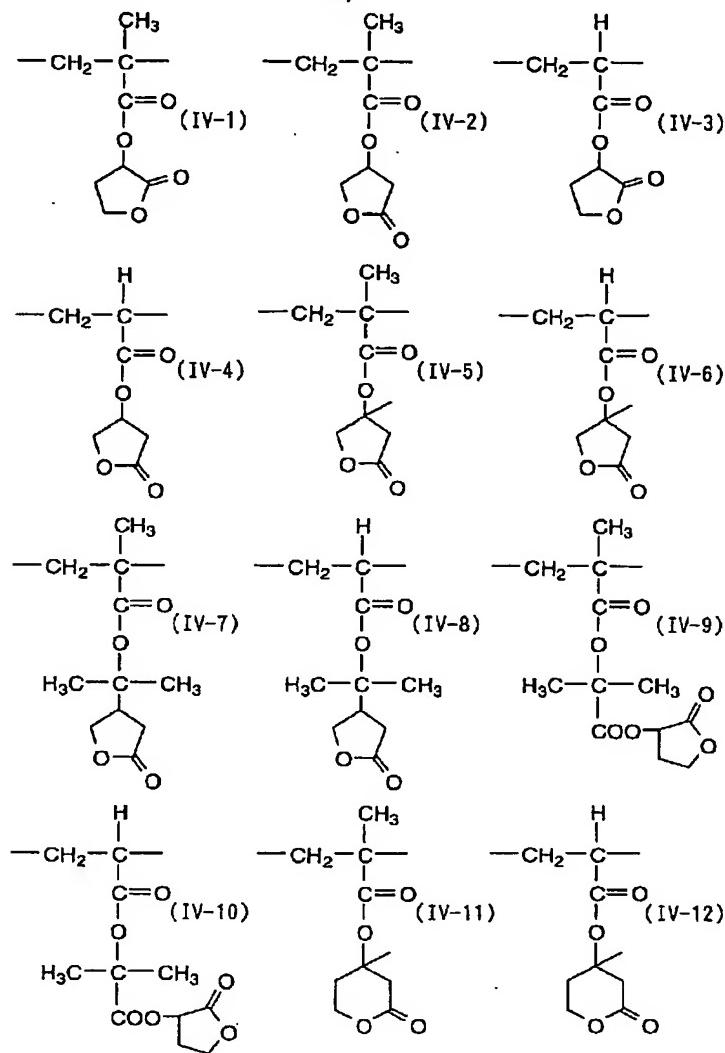


【0104】 $R_{a1}, R_{b1}, R_{c1}, R_{d1}, R_{e1}$ は各

々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 $m, n$ は各々独立に0~3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。 $R_{a1} \sim R_{e1}$ の炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができ。これらのアルキル基はアルコキシ基（好ましくは炭素数1~4）などの置換基で置換されていてもよい。

【0105】以下、一般式(IV)の構造を有する繰り返し構造単位の具体例を示すが、これらに限定されるもの

ではない。  
【0106】



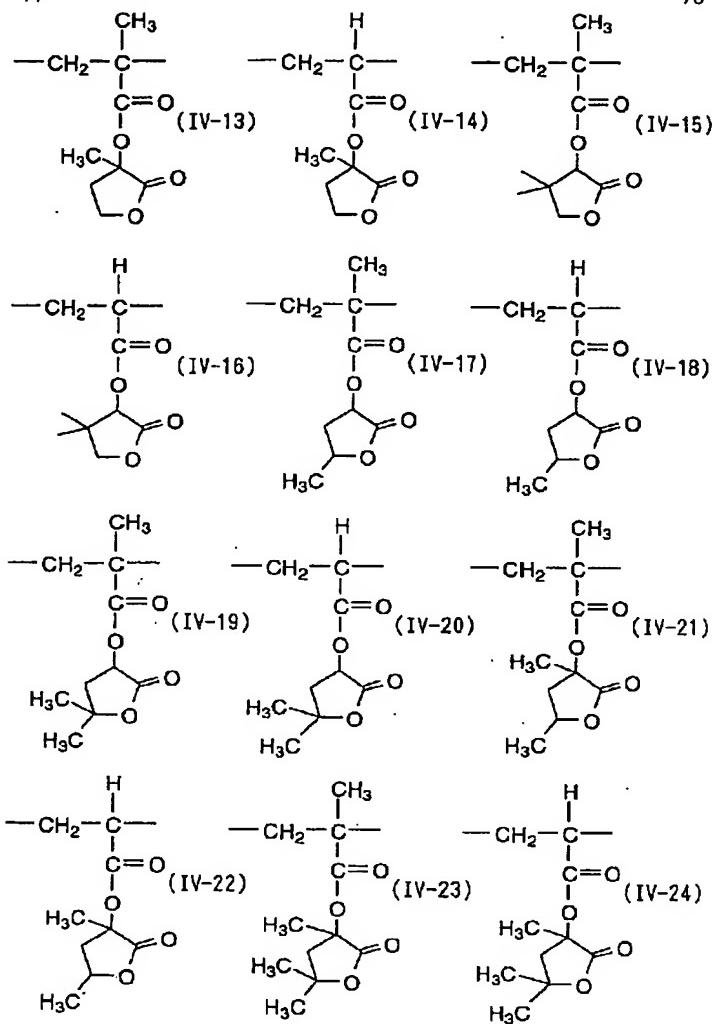
【0107】

【化57】

77

(40)

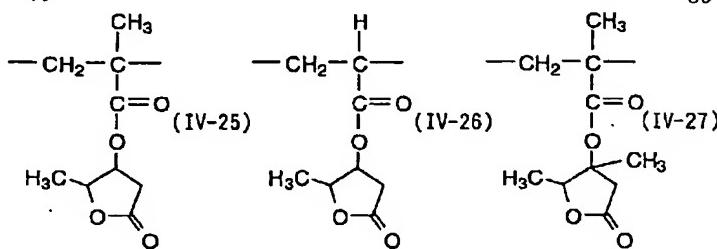
78



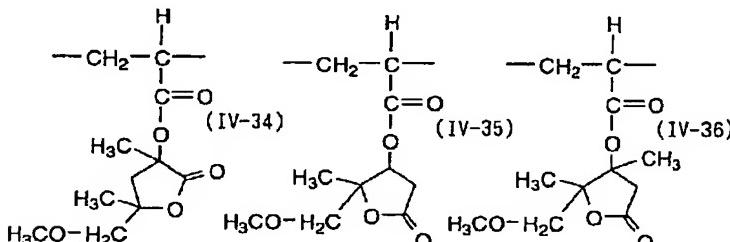
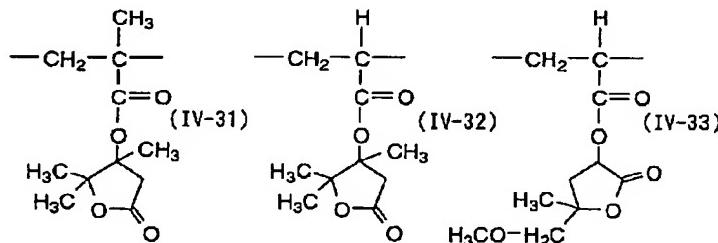
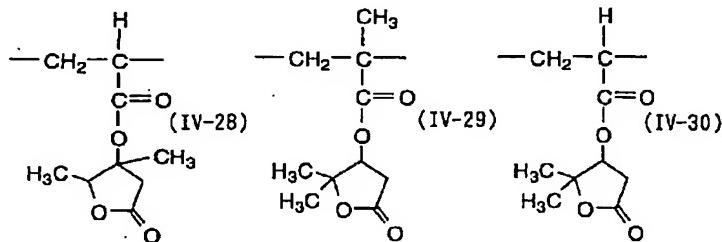
【0108】

【化58】

79



80

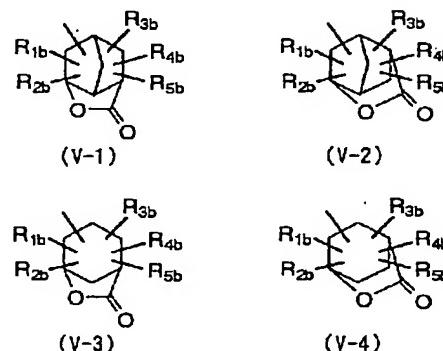


【0109】上記一般式(I V)の構造を有する繰り返し単位の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から(I V-17)～(I V-36)が好ましい。更に一般式(I V)の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレート構造を有するものが好ましい。

【0110】さらに下記の一般式(V-1)～(V-4)のいずれかで表される基を有する繰り返し単位構造 40 について説明する。

【0111】

【化59】



【0112】一般式(V-1)～(V-4)において、R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>は、各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【0113】一般式(V-1)～(V-4)において、R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキ 50 状のアルキル基が挙げられる。直鎖状、分岐状のアルキ

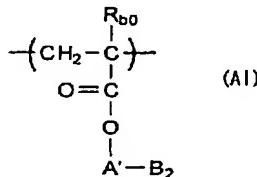
ル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～8個のものが好ましい。R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>におけるアルケニル基としては、例えばビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～6個のものが好ましい。また、R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>の内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3～8員環が挙げられる。

【0114】また、R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>としてのアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基及びR<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>の内の2つが結合して形成する環は、それぞれ置換基を有してもよい。好ましい置換基としては、水酸基、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハログン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数1～4個のアルコキシ基、炭素数2～5個のアルコキカルボニル基、炭素数2～5個のアシリル基、炭素数2～5個のアシロキシ基等を挙げることができる。なお、一般式(V-1)～(V-4)におけるR<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していくてもよい。

【0115】一般式(V-1)～(V-4)で表される基を有する繰り返し単位として好ましいものとして、下記一般式(AI)で表される繰り返し単位が挙げられる。

## 【0116】

## 【化60】

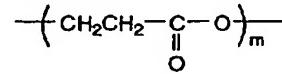


【0117】一般式(AI)中、R<sub>bo</sub>は、水素原子、ハログン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表す。R<sub>bo</sub>のアルキル基は置換基を有してもよく、好ましい置換基としては、前記一般式(V-1)～(V-4)におけるR<sub>1b</sub>としてのアルキル基が有してもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。R<sub>bo</sub>のハログン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。R<sub>bo</sub>は水素原子

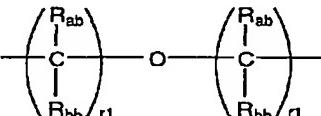
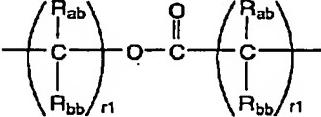
が好ましい。B<sub>2</sub>は、一般式(V-1)～(V-4)のうちのいずれかで示される基を表す。A'は、式(I)におけるBの定義と同様である。A'において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

## 【0118】

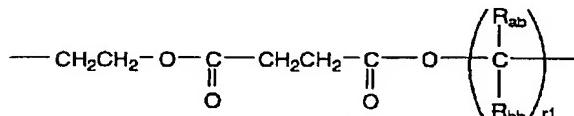
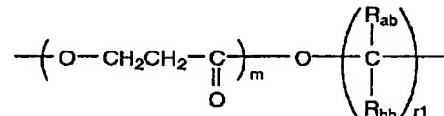
## 【化61】



10



20



30

【0119】上記式において、R<sub>ab</sub>、R<sub>bb</sub>は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハログン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハログン原子、炭素数1～4のアルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハログン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。r<sub>1</sub>は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。mは1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

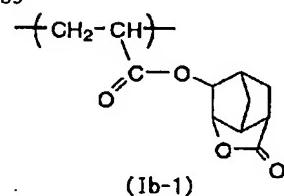
【0120】以下に、一般式(AI)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

## 【0121】

## 【化62】

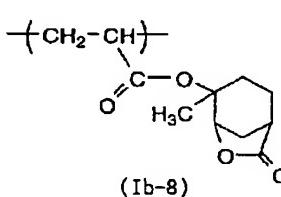
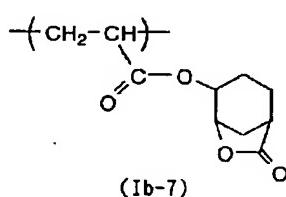
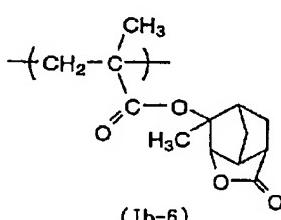
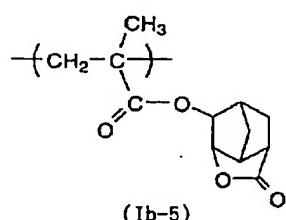
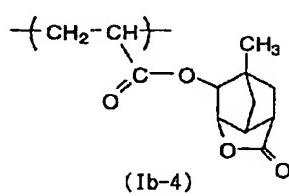
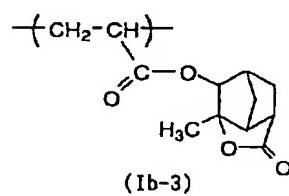
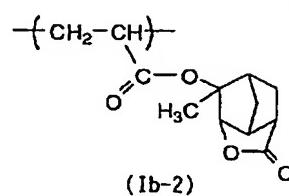
(43)

83



特開2002-341539

84

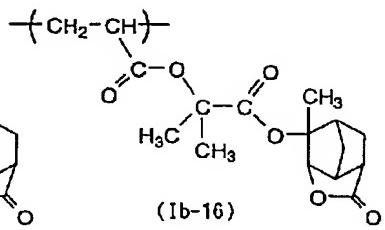
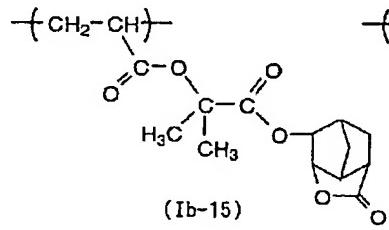
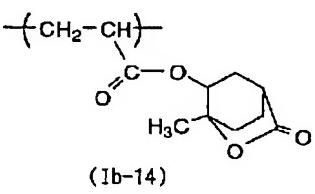
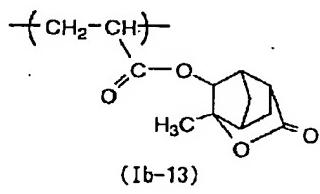
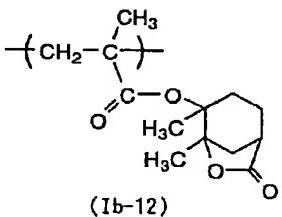
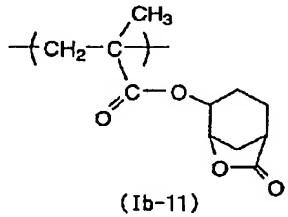
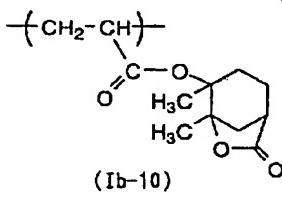
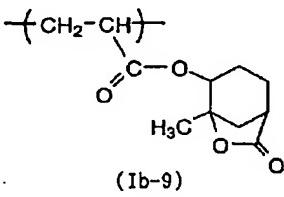


【0122】

【化63】

(44)

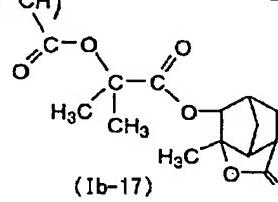
85



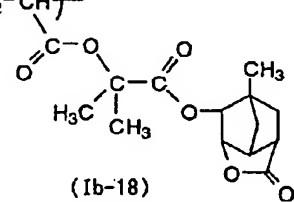
【0·123】

【化64】

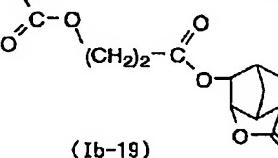
87



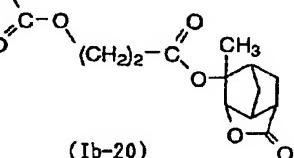
88



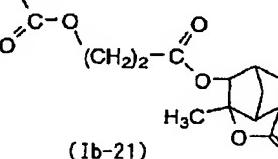
-



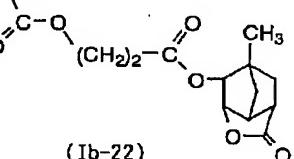
-



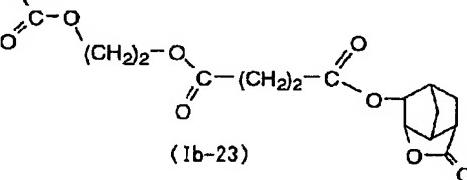
-



-



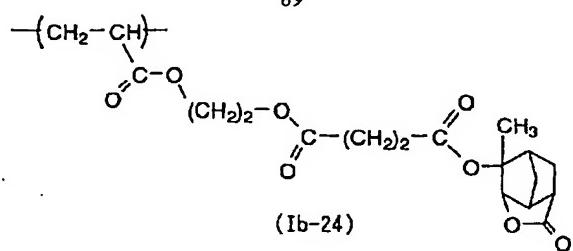
-



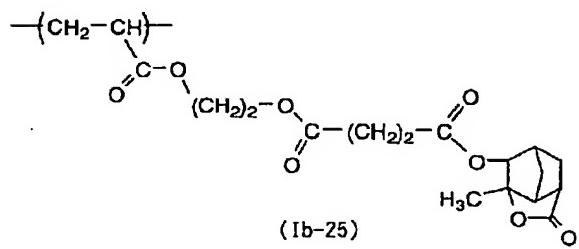
【0124】

【化65】

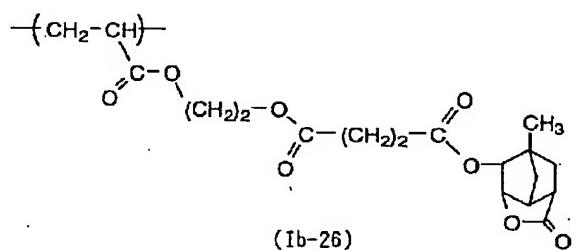
89

【0125】  
【化66】

10

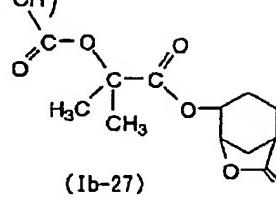


20

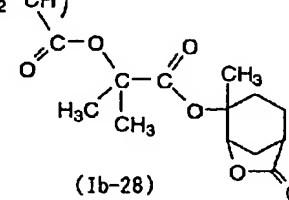


(47)

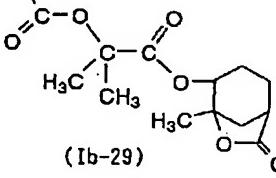
91



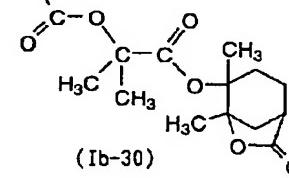
92



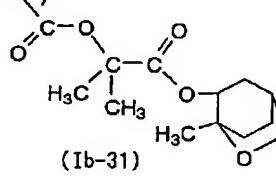
91



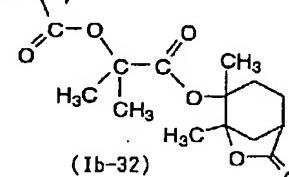
92



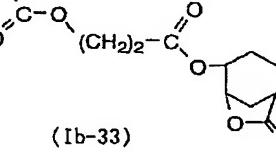
91



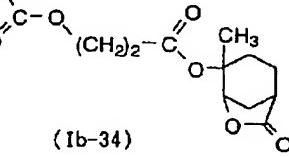
92



91



92

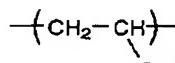
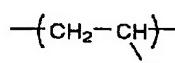
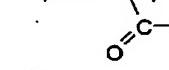
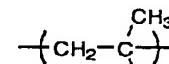
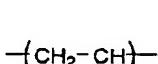
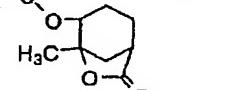
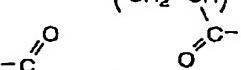
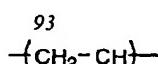


【0126】

【化67】

(48)

特開2002-341539



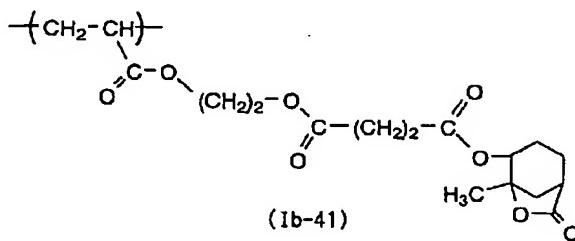
[0127]

[化68]

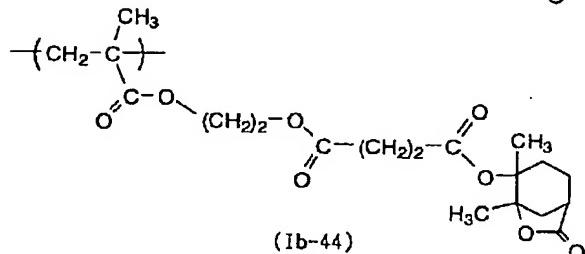
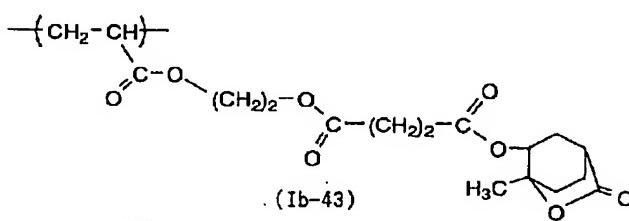
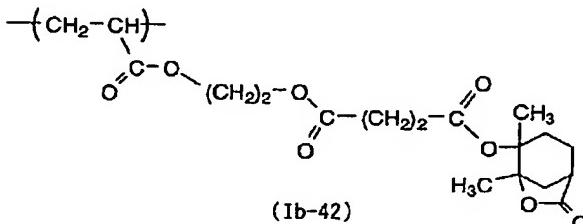
(49)

特開2002-341539

95



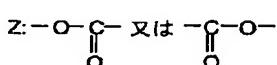
96



【0128】次に、下記の一般式(VI)で表される構造を有する繰り返し構造単位について説明する。

【0129】

【化69】



【0130】Zを含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、カルボキシル基、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～4）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）、アルコキカルボニル基（好ましくは炭素数2～

5）、アシリル基（例えば、ホルミル基、ベンゾイル基）、アシロキシ基（例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基）、アルキルスルホニルスルファモイル基（-CONHSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>等）が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）等で置換されていてもよい。

40 【0131】一般式(III)におけるBは、一般式(VI)におけるZを含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

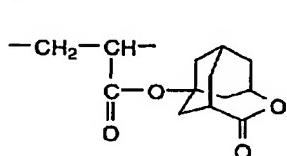
【0132】以下に、一般式(VI)で表される構造を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0133】

【化70】

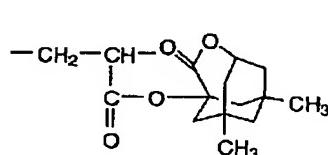
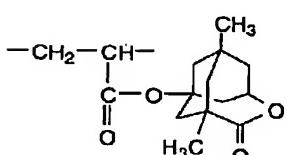
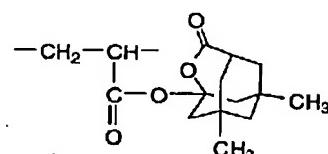
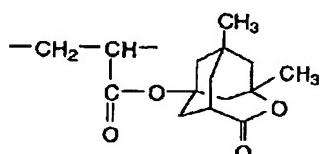
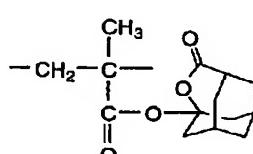
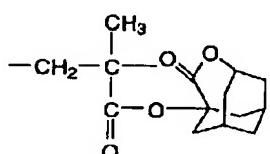
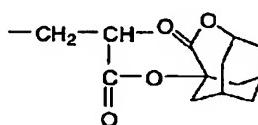
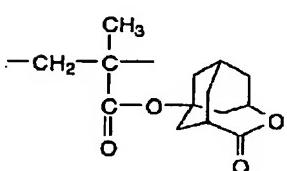
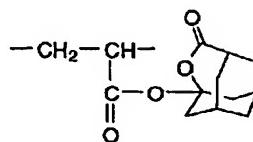
(50)

97

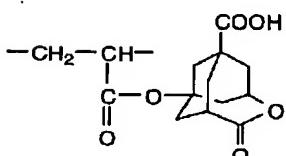


特開2002-341539

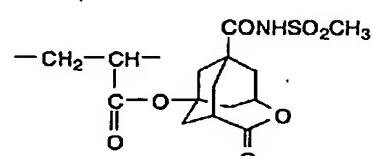
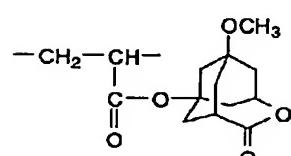
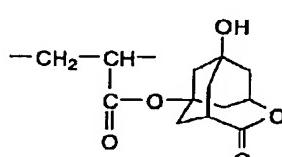
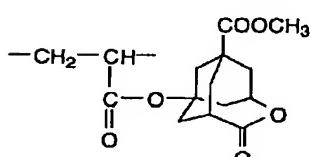
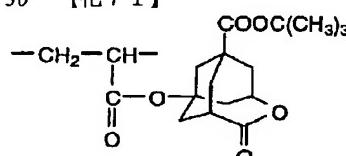
98



【0134】



30 【化71】



【0135】さらに、式 (III) における  $R_{92}$  が下記の一般式 (VII) で表される構造を有する繰り返し構造単位について説明する。

【0136】

【化72】

100

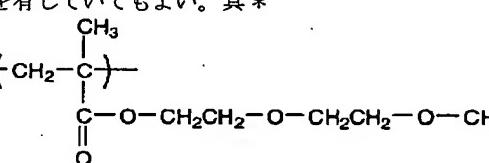
\*体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。R<sub>40</sub>のアラルキル基としては、炭素数7~20個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。ベンジル基、フェネチル基、クミル基等が挙げられる。本発明において、R<sub>1d</sub>~R<sub>8d</sub>としては、水素原子、メチル基が好ましい。R<sub>40</sub>としては、水素原子、炭素数1~4個のアルキル基が好ましい。mは、1~6が好ましい。

【0140】上記鎖状又は環状アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基における更なる置換基としては、カルボキシル基、シアノ基、水酸基、ハロゲン原子（例えれば塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等）、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1~4、例えればメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、アルコキシカルボニル基、アシリル基、アシルオキシ基（例えればアセトキシ基）、アセチルアミド基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロヘンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基、ステロイド残基等を挙げることができる。

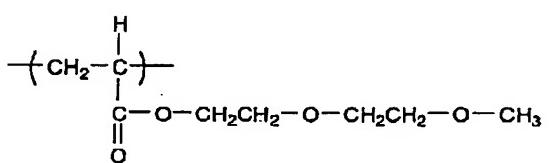
【0141】以下に、一般式(VII)で表される構造を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0142】

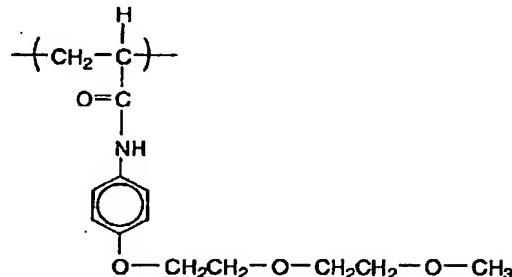
【化73】



(i)



(ii)



(vi)

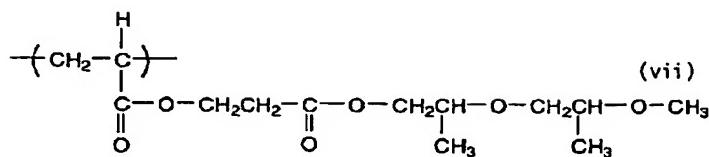
【0143】

【化74】

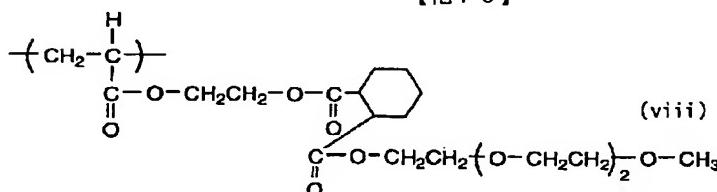
101

102

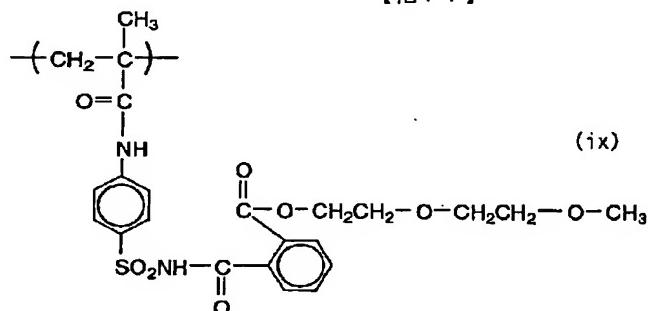
【化75】



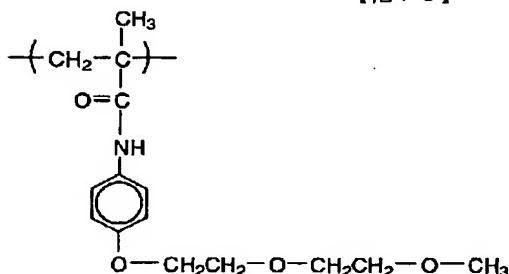
【0145】



【0146】



【0147】



【0148】次に、式 (III) における  $R_{92}$  が下記の一般式 (VIII) で表される構造を有する繰り返し構造単位について説明する。



【0149】一般式 (VIII) 中:  $R_{95} \sim R_{97}$  は、各々独立に、水素原子、鎖状または環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。但し、 $R_{95} \sim R_{97}$  は互いに結合して非芳香環、芳香環を形成しても良い。鎖状アルキル基としては、直鎖状あるいは分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。炭素数 1 ~ 12 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ヌーブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ベンチル

基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

【0150】環状のアルキル基としては、炭素数 3 ~ 30 個のものが挙げられ、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペントニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基、ステロイド残基、テトラヒドロビラン基、モルホリノ基等を挙げることができる。

【0151】アルケニル基としては、炭素数 2 ~ 6 個のアルケニル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテン基、ベンテニル基、ヘキセニル基、シクロペントニル

103

基、シクロヘキセニル基、3-オキソシクロヘキセニル基、3-オキソシクロペンテニル基、3-オキソインデニル基等が挙げられる。これらのうち環状のアルケニル基は酸素原子を含んでいてもよい。アリール基としては、炭素数6~10個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0152】アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、メチルメチル基を挙げることができる。

【0153】R<sub>95</sub>~R<sub>97</sub>としての鎖状又は環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基、及びR<sub>95</sub>~R<sub>97</sub>が結合して形成してもよい非芳香環、芳香環が有していてもよい置換基としては、例えば、カルボキシル基、シアノ基、水酸基、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基)、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基(好ましくは炭素数2~10、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~10、例えばアセトキシ基)、アリール基(好ましくは炭素数6~14、例えばフェニル基)が挙げられる。R<sub>95</sub>~R<sub>97</sub>としてのアリール基又はアラルキル基及びR<sub>95</sub>~R<sub>97</sub>が結合して形成してもよい非芳香環、芳香環については、置換基として、アルキル基(好ましくは炭素数1~5、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等)を有していてもよい。この置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基)等の置換基を有していてもよい。

【0154】X<sup>-</sup>は、上記のように特定の構造R-SO<sub>3</sub>

104

ーを有する。Rの脂肪族炭化水素基は、好ましくは炭素数1~20個の直鎖あるいは分岐アルキル基又は環状のアルキル基であり、置換基を有していてもよい。また、Rの芳香族炭化水素基は、好ましくは炭素数6~14の芳香族基であり、置換基を有していてもよい。

【0155】上記のRのアルキル基としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基等が挙げられ、環状アルキル基としては、置換基を有していてもよい、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、樟腦基、トリシクロデカニル基、メンチル基等を挙げることができる。芳香族基としては、置換基を有していてもよい、フェニル基、ナフチル基等を挙げができる。

【0156】上記脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、樟腦基等が挙げられ、具体的には、メチル基、t-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、t-ブトキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、水酸基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、t-アミロキシカルボニル基等が挙げられる。更に、脂肪族炭化水素基については、アリール基(好ましくは炭素数6~14)、芳香族炭化水素基についてはアルキル基(炭素数1~15)を置換基として挙げができる。

【0157】以下、一般式(VIII)で表される構造を有する繰り返し単位の具体例を示す。しかし、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

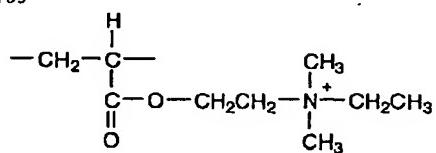
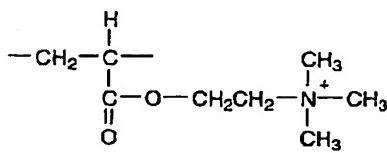
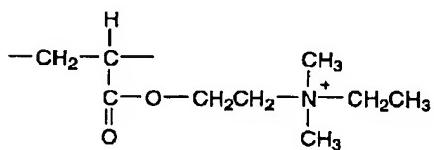
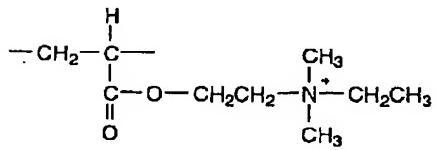
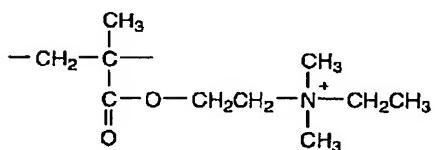
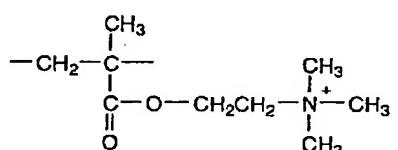
【0158】

【化79】

(54)

特開2002-341539

105

 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (1) $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (2) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$  (3) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$  (4) $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (5) $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (6)

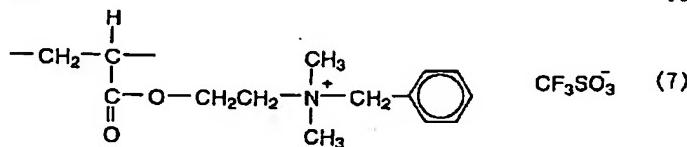
【0159】

【化80】

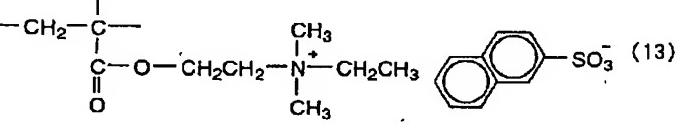
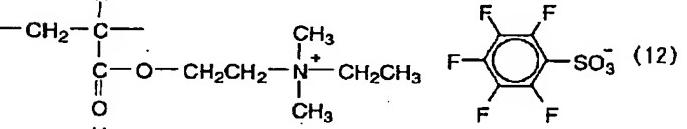
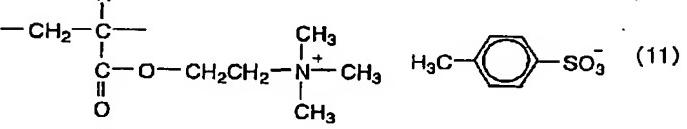
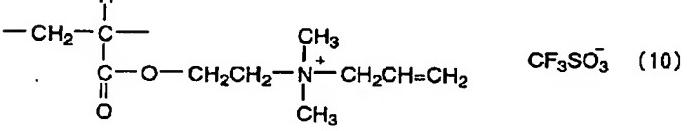
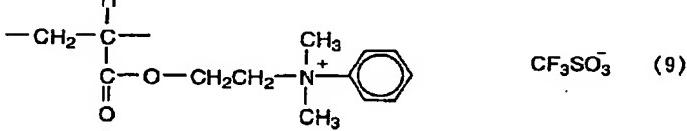
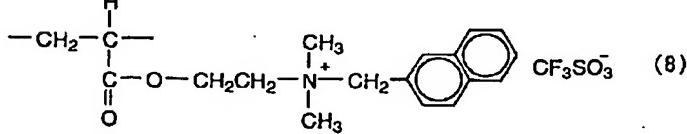
(55)

特開2002-341539

107



108



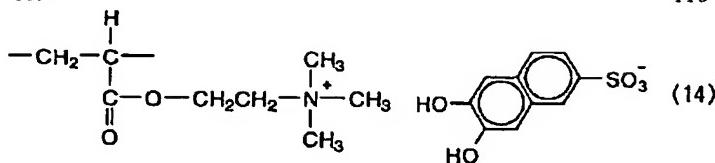
【0160】

【化81】

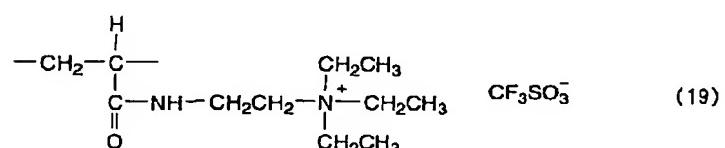
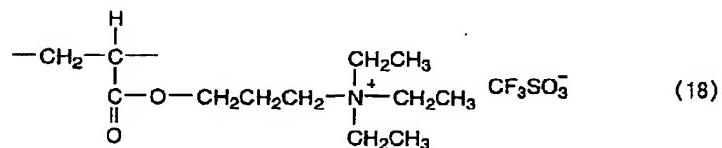
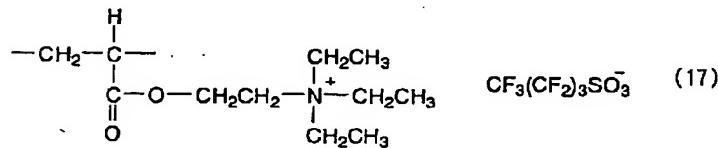
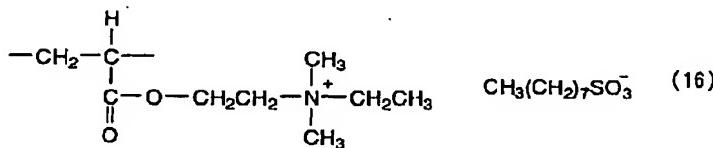
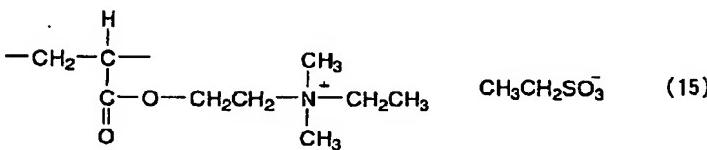
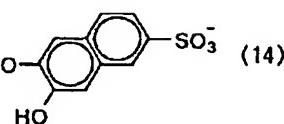
(56)

特開2002-341539

109



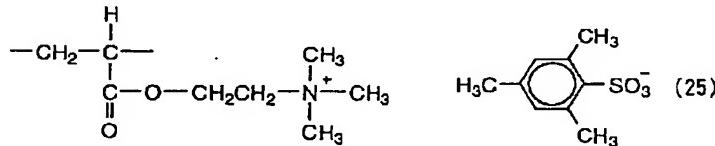
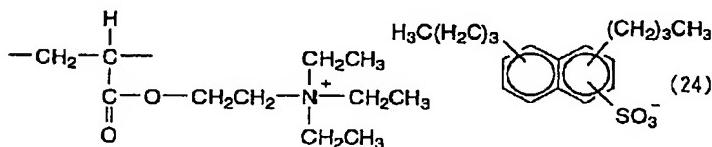
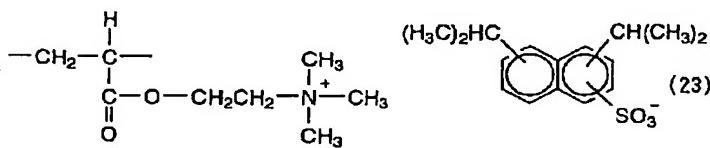
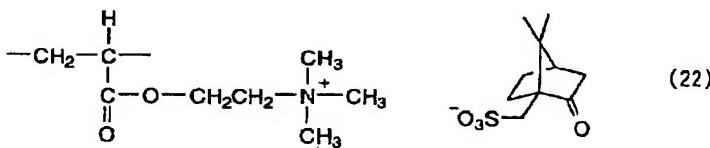
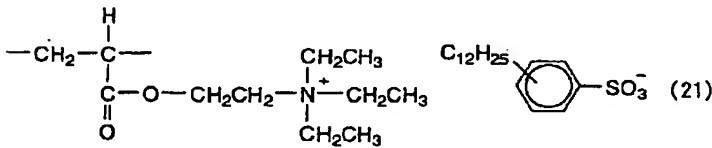
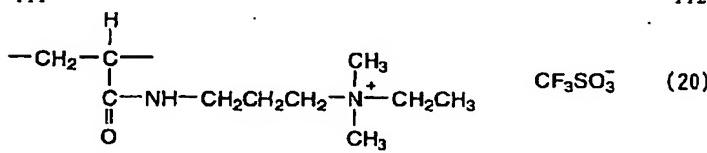
110



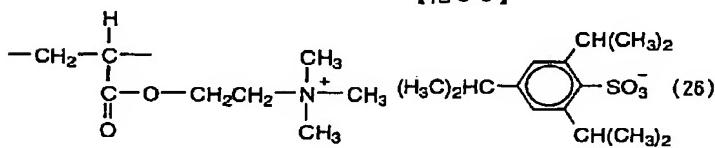
【0161】

【化82】

III



【0162】



【化83】

【0163】さらに、式(III)における $R_{92}$ が下記の一般式(I X)又は(X)で表される構造を有する繰り返し構造単位について説明する。

$-R_{98}-A_{50}-R_{99}$  (IX)

$-SO_3 R_{100}$  (X)

【0164】一般式(IX)中、 $R_{98}$ は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。アリーレン基としては、炭素数6~10のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

【0165】アルキレン基としては、下記で示される基

を挙げることができる。

40  $-[\text{C}(\text{Rf})(\text{Rg})]r-$

式中、Rf、Rg: 水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよく、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数

50

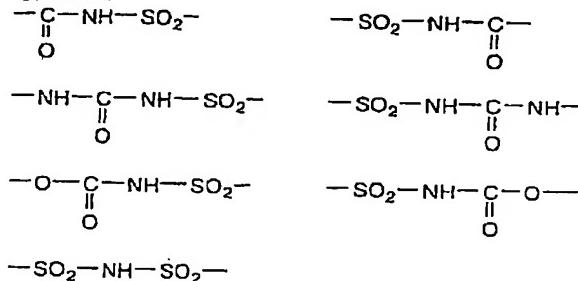
113

1～4個のものを挙げることができる。rは1～10の整数を表す。上記において、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0166】As<sub>r</sub>は、下記に示す官能基のいずれかを表す。

【0167】

【化84】



【0168】R<sub>99</sub>は、水素原子又はアルキル基を表す。R<sub>99</sub>の鎖状アルキル基は、直鎖状、分岐状いずれでもよく、また置換基を有していてもよい。直鎖状あるいは分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12のものが好ましく、より好ましくは炭素数1～10のものであり、具体的にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s e c-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を好ましく挙げることができる。

【0169】一般式(X)におけるR<sub>100</sub>は、鎖状又は環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、置換基を有していてもよい。R<sub>100</sub>の鎖状アルキル基は、直鎖状、分岐状いずれでもよく、置換基を有していてもよい。直鎖状あるいは分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12のものが好ましく、より好ましくは炭素数1～10のものであり、具体的にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s e c-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を好ましく挙げることができる。R<sub>100</sub>の環状のアルキル基としては、炭素数3～30のものが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペ

114

ンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基、ステロイド残基等を挙げができる。環構造は、ヘテロ原子、2重結合を有していてもよい。このような例として、テトラヒドロビラン、ベンテン環を挙げることができる。

【0170】R<sub>100</sub>のアリール基としては、炭素数6～20のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。R<sub>100</sub>のアラルキル基としては、炭素数7～20のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的には、ベンジル基、フェニル基、クミル基等が挙げられる。

【0171】R<sub>99</sub>の鎖状アルキル基、R<sub>100</sub>の鎖状又は環状アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアラルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、カルボキシル基、シアノ基、水酸基、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基)、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシリル基(好ましくは炭素数2～10、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基)、アシリオキシ基(好ましくは炭素数2～10、例えばアセトキシ基)、アリール基(好ましくは炭素数6～14、例えばフェニル基)が挙げられる。R<sub>100</sub>としてアリール基又はアラルキル基については、置換基として、更にアルキル基(好ましくは炭素数1～5、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等)を有していてもよい。この置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基)等の置換基を有していてもよい。尚環構造は、縮合環を形成してもよい。

【0172】以下、-NH-SO<sub>2</sub>-を含有する一般式(III)で表される繰り返し単位に対応するモノマーの具体例(2)～(5)、及び、一般式(I X)で示される構造を有する繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例(6)～(15)を示すが、これらに限定されるものではない。

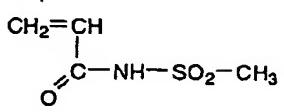
【0173】

【化85】

(59)

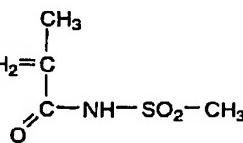
特開2002-341539

115



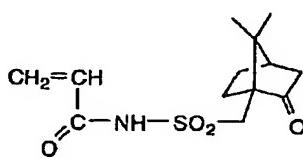
(2)

110



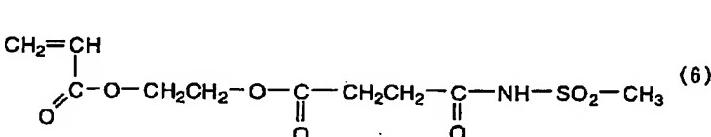
(3)

$$\text{CH}_2=\text{CH}$$



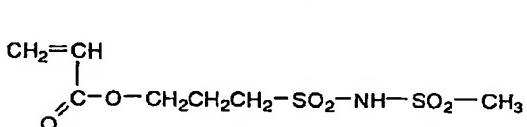
$$\text{CH}_2=\underset{|}{\text{C}}\text{H}$$

$$\text{CH}_2=\overset{\text{C}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \text{H}$$



(6)

$$\text{CH}_2=\text{CH}$$



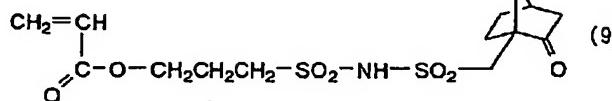
(7)

[0174]

【化 8 6】

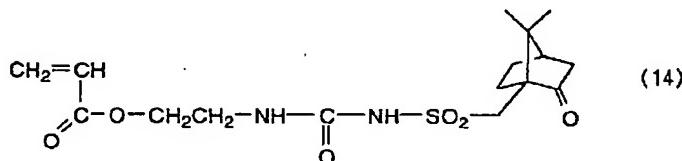
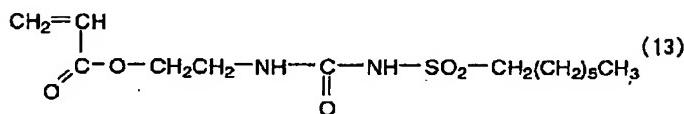
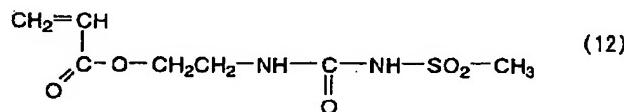
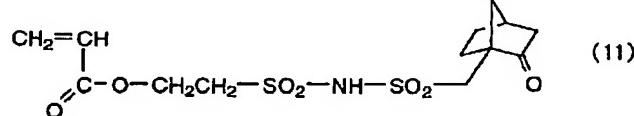
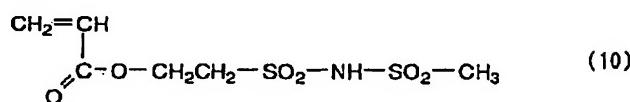
(60)

117

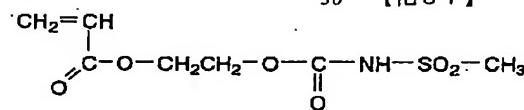


特開2002-341539

118



【0175】



30 【化87】

(15)

【0176】以下、一般式(X)で表される構造を有する繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

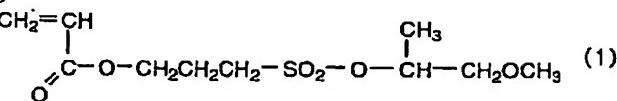
【0177】

【化88】

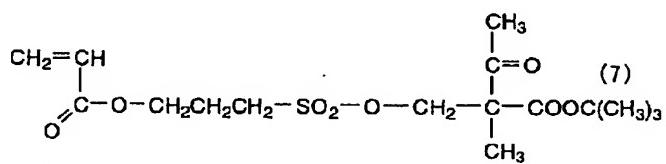
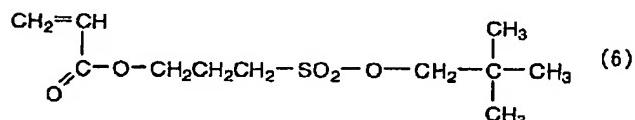
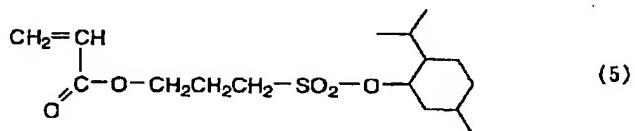
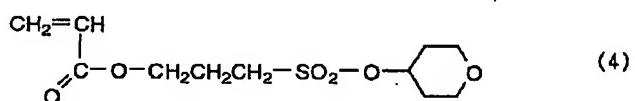
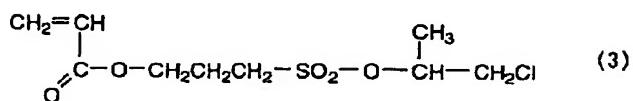
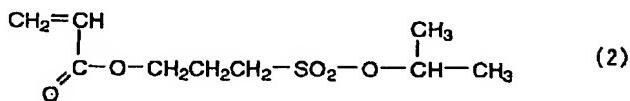
(61)

特開2002-341539

119



120



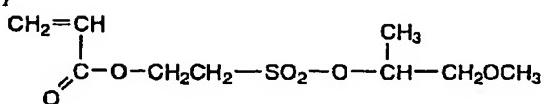
【0178】

30 【化89】

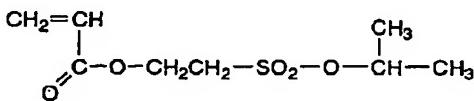
(62)

特開2002-341539

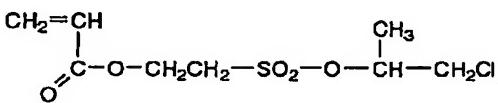
121



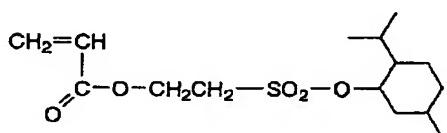
(8)



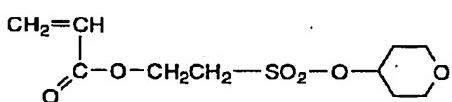
(9)



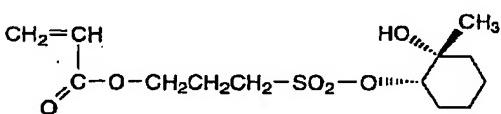
(10)



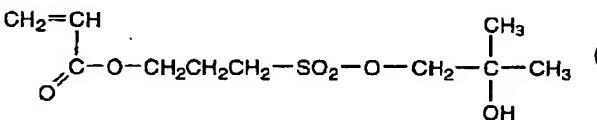
(11)



(12)



(13)

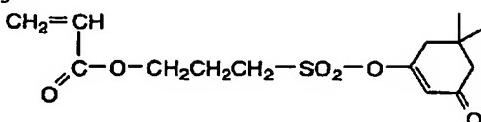


(14)

【0179】

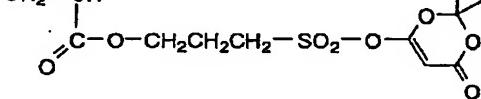
30 【化90】

123

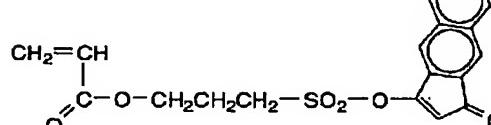


124

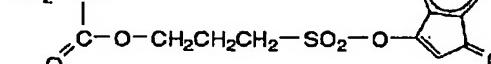
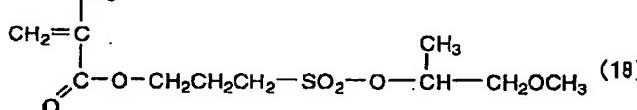
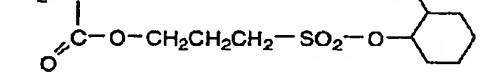
(15)

CH<sub>2</sub>=CH

(16)

CH<sub>2</sub>=CH

(17)

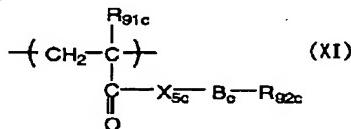
CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>=CH

(19)

【0180】本発明で使用される酸分解性樹脂は、更に、下記式(XI)で表される繰り返し単位を含有することができる。

【0181】

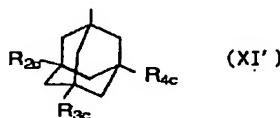
【化91】



【0182】一般式(XI)に関して、R<sub>91c</sub>、X<sub>5c</sub>、R<sub>93c</sub>、B<sub>c</sub>は、各々、上記一般式(III)についてのR<sub>91</sub>、X<sub>5</sub>、R<sub>93</sub>、Bと同様である。R<sub>92c</sub>は下記一般式(XI')で表される基を表す。

【0183】

【化92】

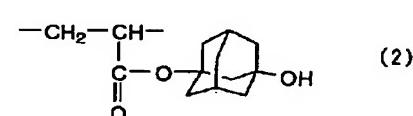
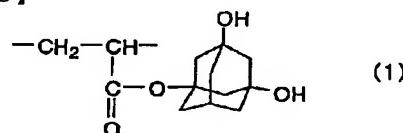


くはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【0186】以下に、一般式(XI)で表される構造を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0187】

【化93】



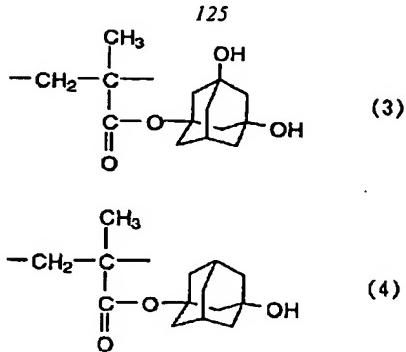
【0188】

【化94】

【0184】一般式(XI')において、R<sub>2c</sub>～R<sub>4c</sub>は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R<sub>2c</sub>～R<sub>4c</sub>のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0185】一般式(XI)で表される構造は、好まし

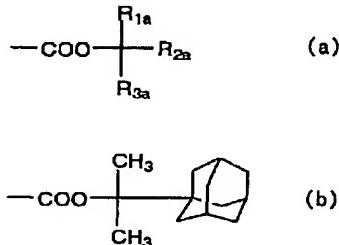
50



【0189】本発明に係わる樹脂において、酸分解性基の構造は、例えば、 $-C(=O)-X_1-R_0$  で表される。式中、 $R_0$  としては、t-ブチル基、t-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシリルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げができる。 $X_1$  は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 、又は $-NH-SO_2-NH-$ を表す。本発明に係わる樹脂に於いては、下記一般式(a)で示される酸分解性基がより好ましく、一般式(b)で示される酸分解性基が特に好ましい。

[0190]

【化95】



【0191】上記構造中、 $R_{1a} \sim R_{3a}$ は、各々独立に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル等のアルキル基を表す。このような酸分解性基を有するモノマーとしては、例えば、一般式(I-II)で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーとして挙げた前記5、6、7、8、9、10、27、28、29等を挙げることができる。また、このような酸分解性基を有する繰り返し構造単位としては、例えば、一般式(II-A)及び一般式(II-B)で表される繰り返し構造単位として挙げた前記II-6～II-8、II-11、II-12、II-16～II-19、II-21、

126

【0192】本発明に係る樹脂においては、酸分解性基は、前記一般式(I)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し構造単位、一般式(III)で表される繰り返し構造単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に含有することができる。

10 することができる。  
【0193】(A) 成分である酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッキング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

【0194】このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これによ

20 り、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
  - (2) 製膜性（ガラス転移点）、
  - (3) アルカリ現像性、
  - (4) 膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
  - (5) 未露光部の基板への密着性、
  - (6) ドライエッキング耐性

等の微調整が可能となる。このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0195】具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルアクリレート）：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-*t*-オクチル、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0196】メタクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルメタアクリレート) : メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、

プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレー

ト、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ベンタエリスリトルモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0197】アクリルアミド類：アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。）、N, N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0198】メタクリルアミド類：メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある）、N, N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

【0199】アリル化合物：アリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カブリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等。

【0200】ビニルエーテル類：アルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0201】ビニルエステル類：ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカブロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルジクロロア

セテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシカルボキシレート等。

【0202】イタコン酸ジアルキル類：イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。スマール酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類；ジブチルスマール酸等。

【0203】その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0204】その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0205】酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッティング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0206】酸分解性樹脂中、一般式（I）で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10～60モル%が好ましく、より好ましくは15～55モル%、更に好ましくは20～50モル%である。酸分解性樹脂中、一般式（II）で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中10～70モル%が好ましく、より好ましくは15～60モル%、更に好ましくは20～50モル%である。酸分解性樹脂中、一般式（III）で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中2～80モル%が好ましく、より好ましくは4～70モル%、更に好ましくは6～60モル%である。式（I）または式（III）の繰り返し単位が酸分解性基を有する場合を含む酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中15～90モル%が好ましく、より好ましくは15～85モル%、更に好ましくは20～80モル%である。

【0207】本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法

で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20重量%以上であり、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。反応温度は10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは50～100℃である。

【0208】本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッキング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。本発明の組成物がArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から樹脂は芳香環を有しないことが好ましい。

【0209】本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物において、本発明に係る全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40～99.99重量%が好ましく、より好ましくは50～99.97重量%である。

【0210】(2) (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤) 本発明で用いられる光酸発生剤は、前記一般式(Ia)又は一般式(Ib)で表される化合物である。一般式(Ia)及び(Ib)に於いて、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。但し、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよく、また、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>とは、互いに結合して環を形成してもよい。X<sup>-</sup>は、前記アニオンのいずれかを表す。前記アニオンに於いて、R<sub>6</sub>～R<sub>10</sub>は、各々独立に、脂肪族炭化水素基を表す。但し、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>とは、互いに結合して環を形成してもよく、また、R<sub>8</sub>～R<sub>10</sub>の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0211】R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>の脂肪族炭化水素基としては、例えば、置換基を有していてもよい、炭素数1～15の飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式脂肪族炭化水素基を挙げることができる。飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等を挙げることができ、不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基等を挙げることができ、脂環式脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基を挙げができる。

【0212】上記飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族

炭化水素基及び脂環式脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、例えば、カルボキシル基、シアノ基、アルキル基(好ましくは炭素数1～12)、置換アルキル基(好ましくは炭素数1～12)、ハログン原子、水酸基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～12)、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1～12)、アシリ基(好ましくは炭素数1～12)、フェニルチオ基、ニトロ基、アシリオキシ基(好ましくは炭素数1～12)等を挙げができる。ここでアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等を挙げができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハログン原子、アルコキシ基等を挙げができる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げができる。アシリオキシ基としては、例えば、アセトキシ基等を挙げができる。ハログン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。

【0213】R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、9-フルオレニル基等を挙げができる。R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>としては、フェニル基が特に好ましい。

【0214】上記芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、例えば、カルボキシル基、シアノ基、アルキル基(好ましくは炭素数1～12)、置換アルキル基(好ましくは炭素数1～12)、ハログン原子、水酸基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～12)、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1～12)、アシリ基(好ましくは炭素数1～12)、フェニルチオ基、ニトロ基、アシリオキシ基(好ましくは炭素数1～12)等を挙げができる。ここでアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等を挙げができる。置換アルキル基の置換基としては、例えば、水酸基、ハログン原子、アルコキシ基等を挙げができる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げができる。アシリオキシ基としては、例えば、アセトキシ基等を挙げができる。ハログン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。

【0215】R<sub>6</sub>～R<sub>10</sub>の脂肪族炭化水素基としては、例えば、置換基を有していてもよい、炭素数1～15の飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式脂肪族炭化水素基を挙げができる。飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、

131

*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等を挙げることができ、不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基等を挙げることができ、脂環式脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基を挙げることができる。 $R_6 \sim R_{10}$ としては、炭素数1～5の飽和脂肪族炭化水素基が特に好ましい。

【0216】上記飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基及び脂環式脂肪族炭化水素基は、更なる置換基を有していてもよく、例えば、カルボキシル基、シアノ基、アルキル基（好ましくは炭素数1～5）、置換アルキル基（好ましくは炭素数1～5）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数1～5）、アシル基（好ましくは炭素数1～5）、ニトロ基、アシルオキシ基（好ましくは炭素数1～5）等を挙げができる。ここでアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等を挙げができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等を挙げができる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げができる。アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基等を挙げができる。ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げができる。 $R_6 \sim R_{10}$ としての飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基及び脂環式脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、フッ素原子、塩素原子、ニトロ

基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基等の電子吸引性基がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

【0217】 $R_1 \sim R_3$ の内の2個が結合して形成する環としては、例えば、1個の硫黄原子を含む炭素数3～6の環を挙げができる。 $R_4$ と $R_5$ が結合して形成する環としては、例えば、1個の沃素原子を含む炭素原子数3～6の環を挙げができる。 $R_6$ と $R_7$ が結合して形成する環としては、例えば、1個の窒素原子及び2個の硫黄原子を含む炭素原子数3～6の環を挙げができる。 $R_8 \sim R_{10}$ の内の2個が結合して形成する環としては、例えば、2個の硫黄原子を含む炭素数3～6の環を挙げができる。

【0218】一般式(I a)で表される化合物は、硫黄原子を介して2個のカチオンが結合した構造とされていてよい。

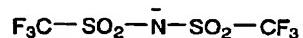
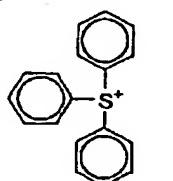
【0219】一般式(I a)又は一般式(I I b)で表される化合物の添加量は、組成物中の固形分を基準にして、通常0.001～30重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.3～20重量%、更に好ましくは0.5～10重量%の範囲で使用される。添加量が0.001重量%より少ないと本発明の効果が十分でない場合があり、30重量%より多いとプロファイルが劣化し解像性能が低下する傾向にある。一般式(I a)又は一般式(I I b)で表される化合物は、例えば対応するアニオンを有する塩と対応するカチオンを有する塩（例えば、臭化スルフォニウム塩）との塩交換により合成することができる。

【0220】以下に、一般式(I a)及び一般式(I I b)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

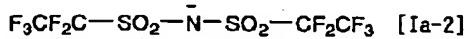
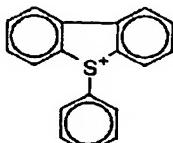
【0221】

【化96】

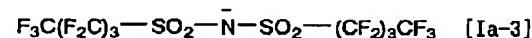
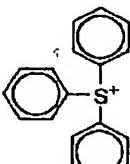
133



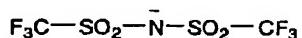
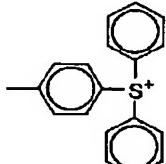
[Ia-1]



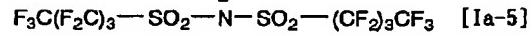
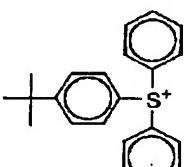
[Ia-2]



[Ia-3]



[Ia-4]



[Ia-5]

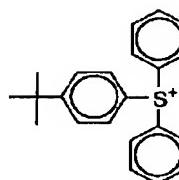
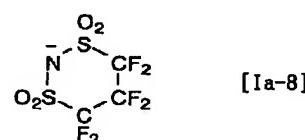
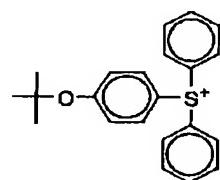
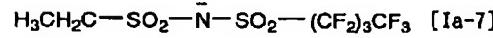
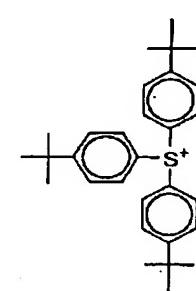
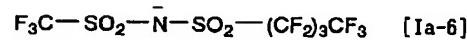
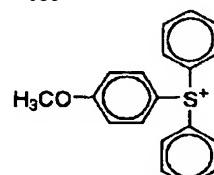
【0222】

30 【化97】

(69)

特開2002-341539

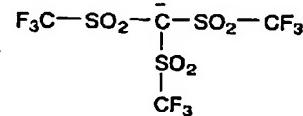
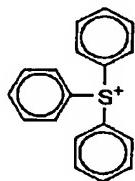
135



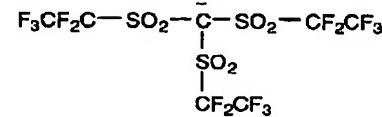
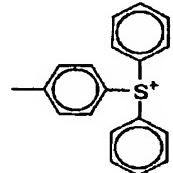
【0223】

30 【化98】

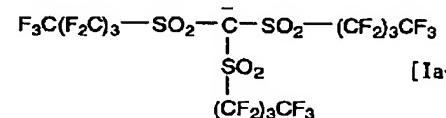
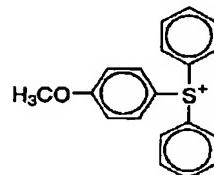
137



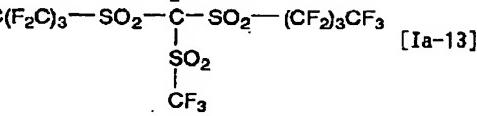
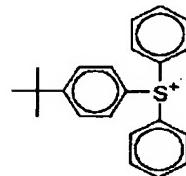
[Ia-10]



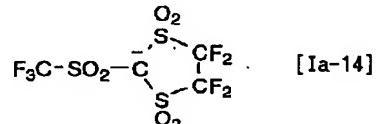
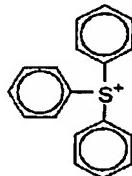
[Ia-11]



[Ia-12]



[Ia-13]

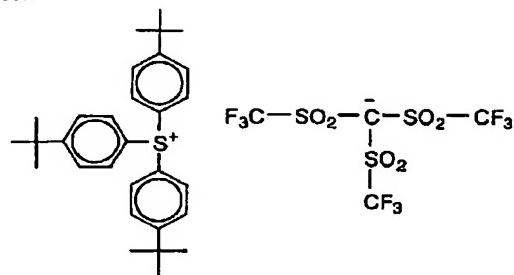


[Ia-14]

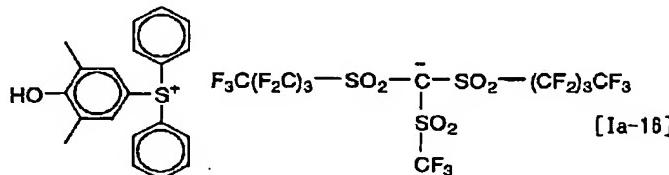
【0224】

【化99】

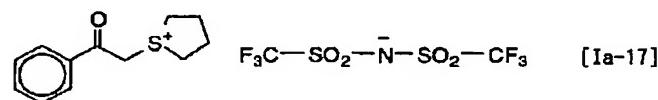
139



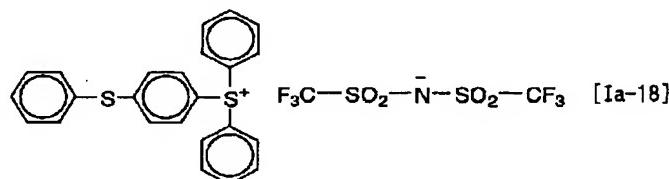
[Ia-15]



[Ia-16]



[Ia-17]

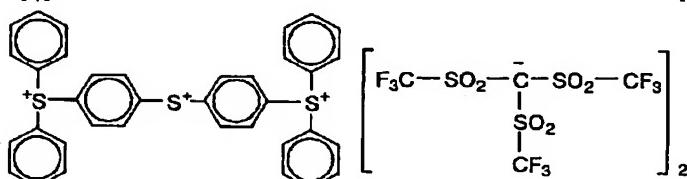


[Ia-18]

【0225】

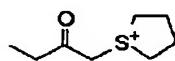
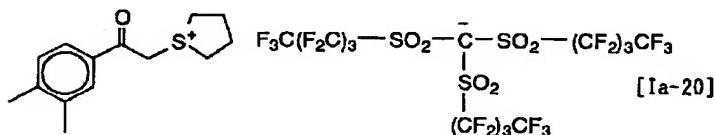
【化100】

141

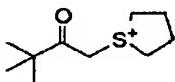
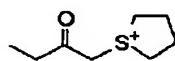


142

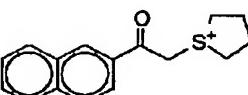
[Ia-19]



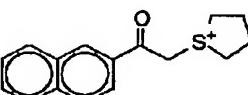
[Ia-20]



[Ia-21]



[Ia-22]



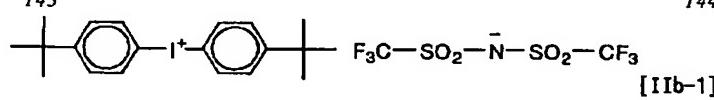
【0226】

【化101】

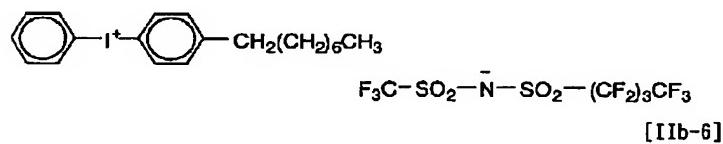
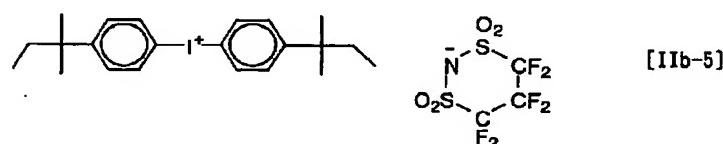
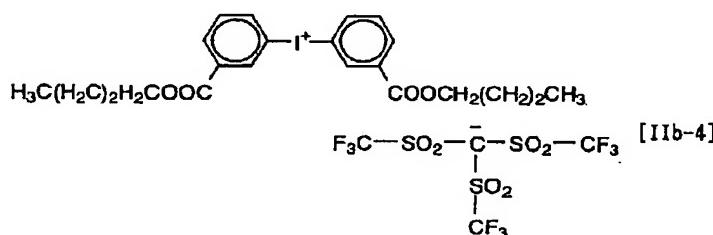
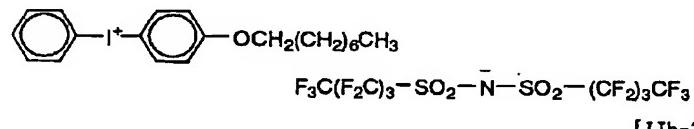
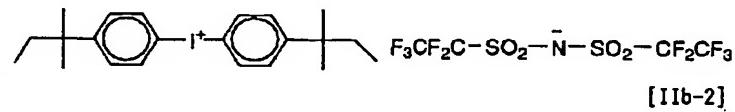
(73)

特開2002-341539

143



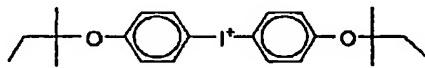
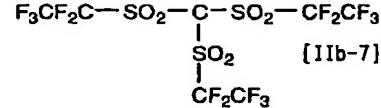
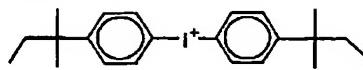
144



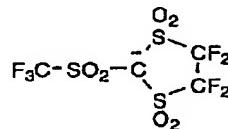
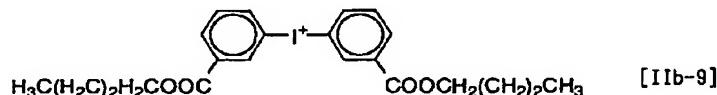
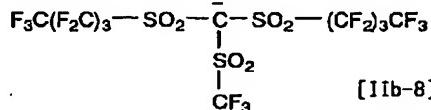
【0227】

30 【化102】

145



146



【0228】本発明に於いては、一般式(Ia)又は一般式(IIb)で表される化合物とともに他の光酸発生剤を併用してもよい。併用してもよい光酸発生剤の添加量は、一般式(Ia)又は一般式(IIb)で表される化合物の総量に対し、通常2000重量%以下、好ましくは1500重量%以下、特に好ましくは1000重量%以下である。本発明で併用してもよい光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、K<sub>r</sub>Fエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0229】また、その他の本発明で併用してもよい光酸発生剤としては、たとえばジアソニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルゾニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化物、

\*物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

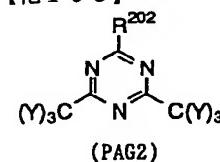
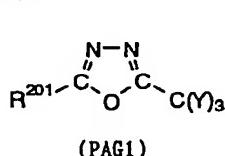
30 【0230】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0231】上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に併用されるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0232】

【化103】



【0233】式中、R<sup>201</sup>は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R<sup>202</sup>は置換もしくは未置換の

アリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)<sub>3</sub>をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的に

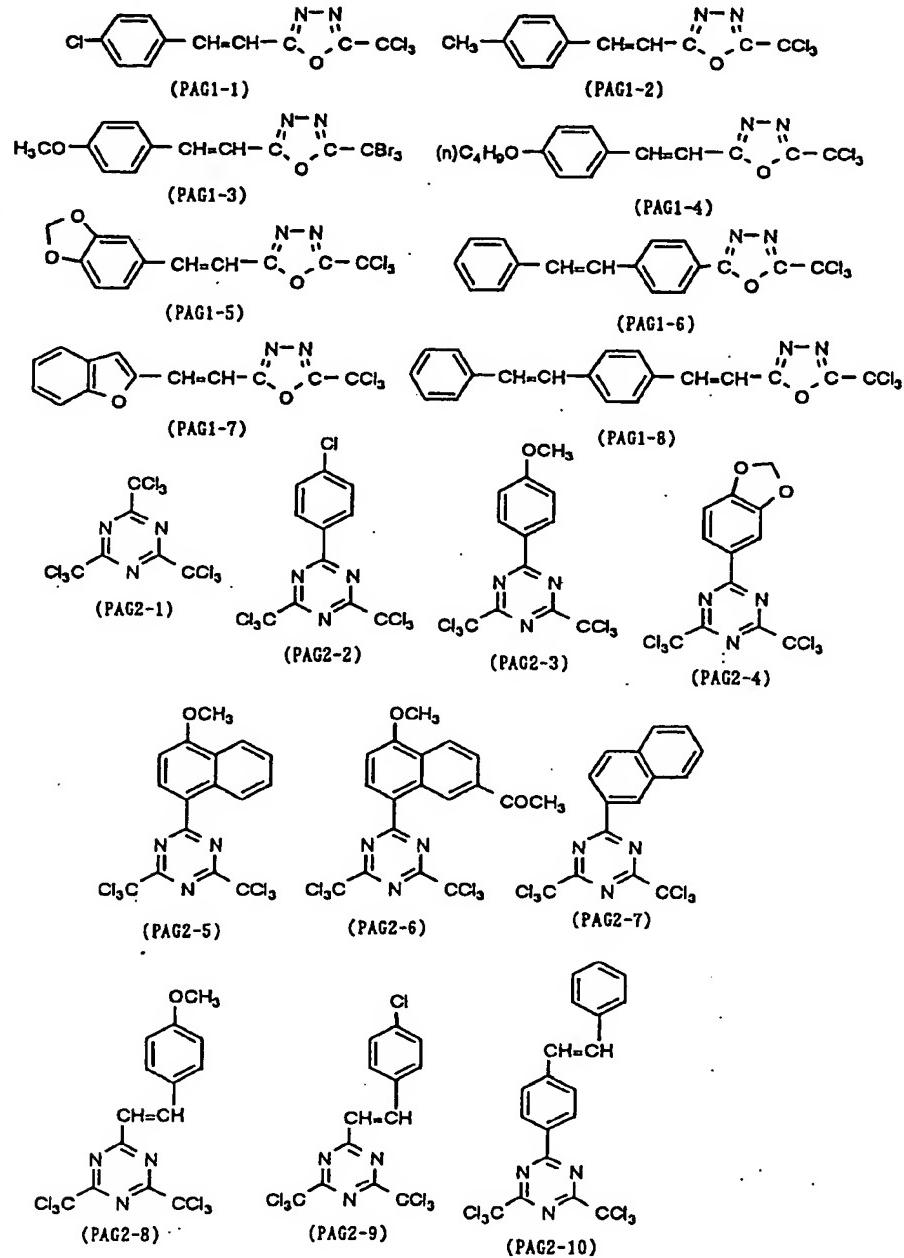
147

148

は以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

\*【0234】

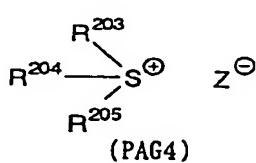
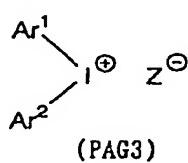
\*【化104】



【0235】(2) 下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0236】

【化105】



149

【0237】ここで式A<sup>r1</sup>、A<sup>r2</sup>は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。R<sup>203</sup>、R<sup>204</sup>、R<sup>205</sup>は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0238】Z<sup>-</sup>は、対アニオンを示し、例えばB  
 F<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>、Cl<sub>1</sub>  
 O<sub>4</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>等のパーフルオロアルカンスルホン  
 酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオ  
 ン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核  
 芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸

150

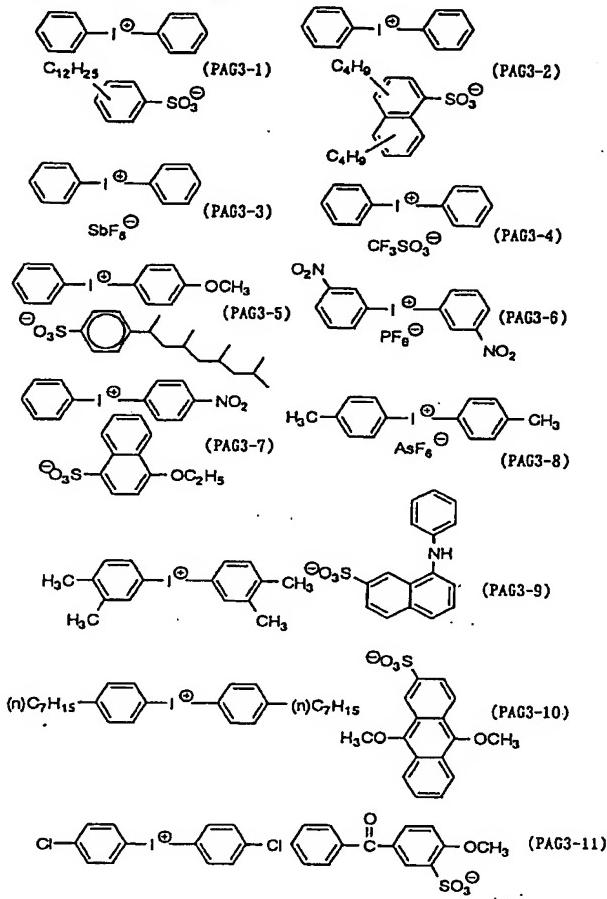
\* アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0239】また $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ のうちの2つ及び $A_{r^1}$ 、 $A_{r^2}$ はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0240】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0241]

【化106】

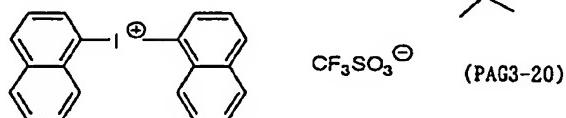
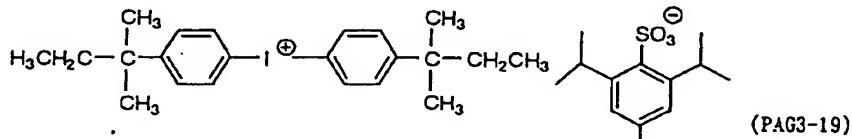
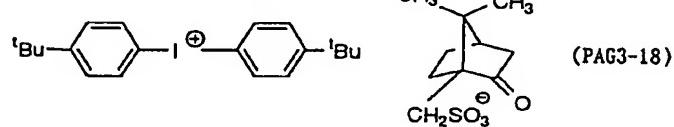
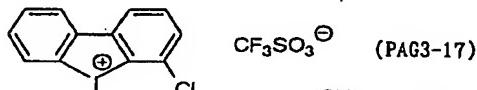
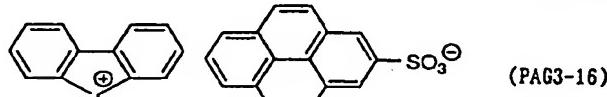
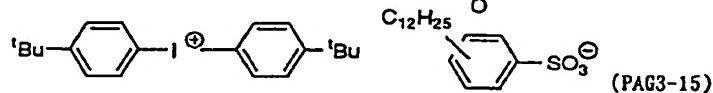
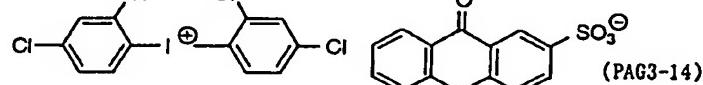
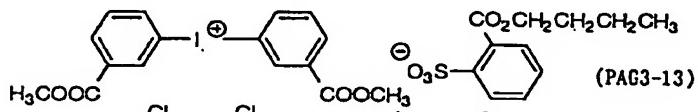
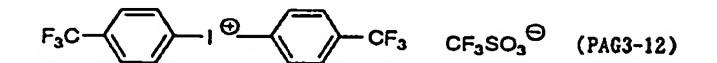


[0242]

【化107】

152

151



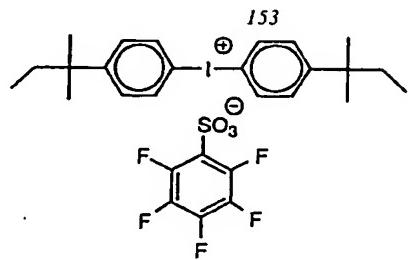
【0243】

【化108】

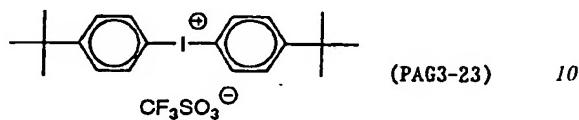
(78)

特開2002-341539

154

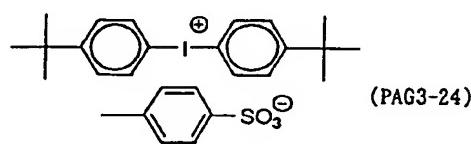


(PAG3-22)

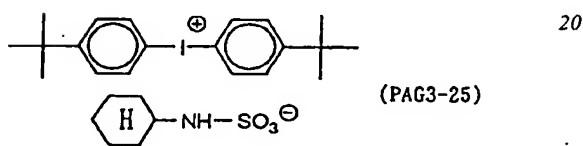


(PAG3-23)

10

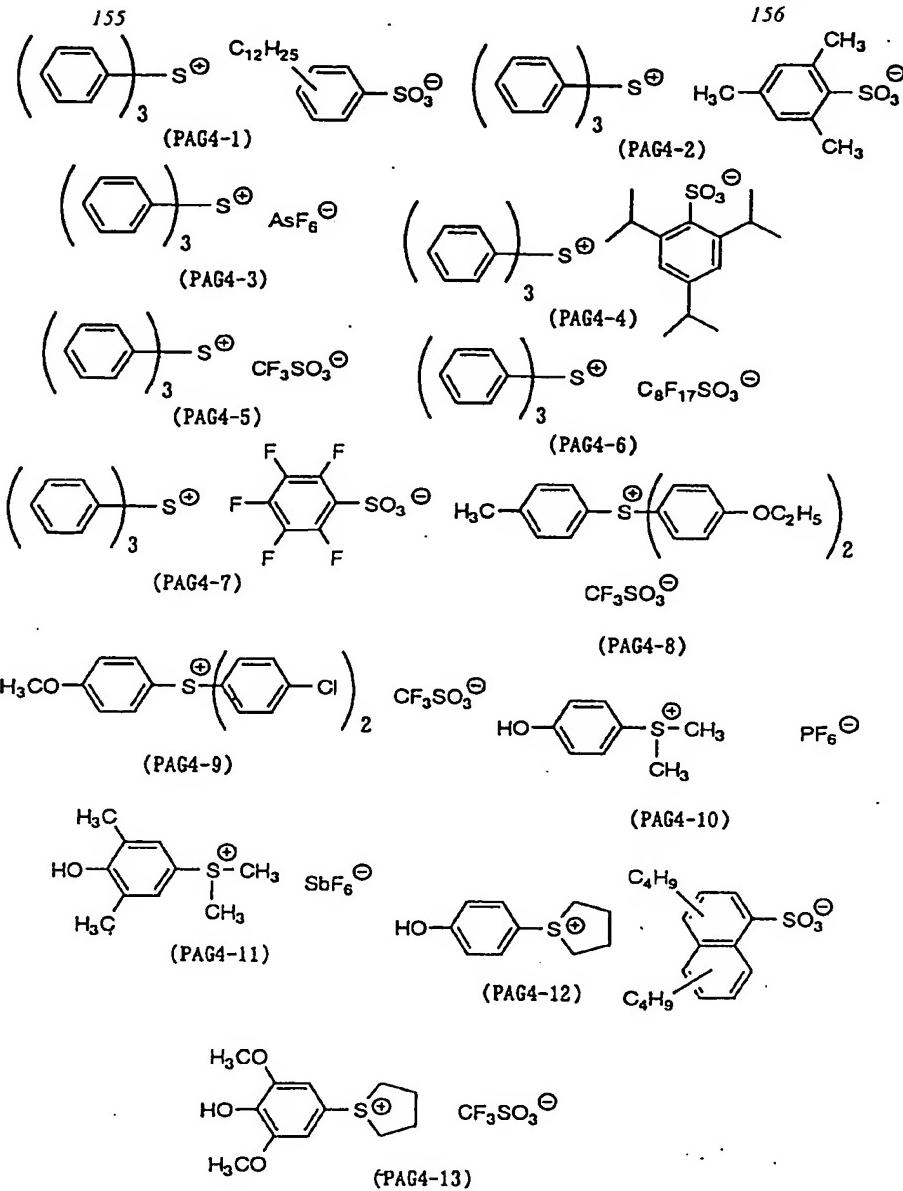


(PAG3-24)



20

(PAG3-25)



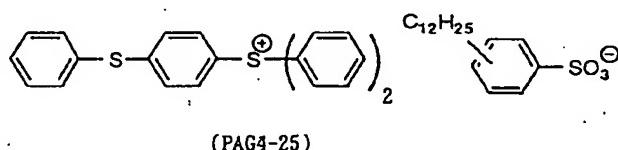
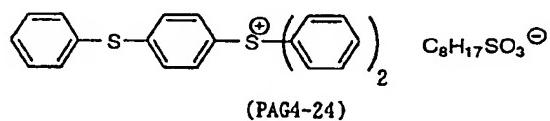
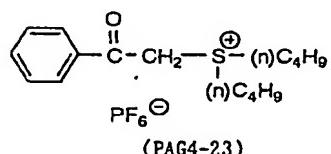
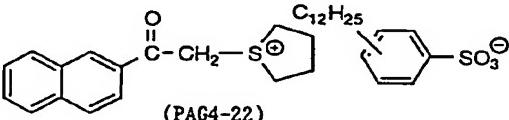
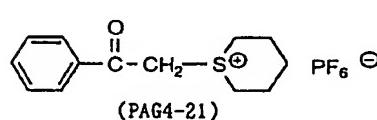
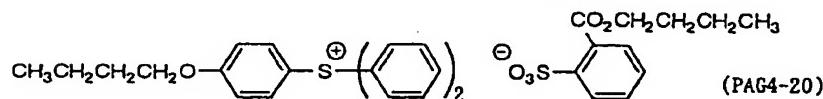
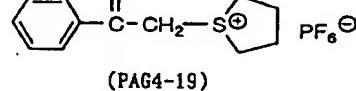
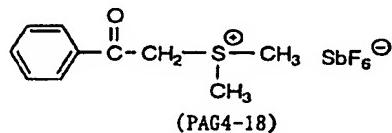
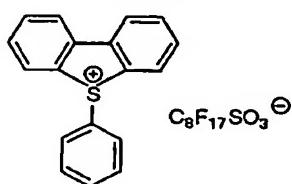
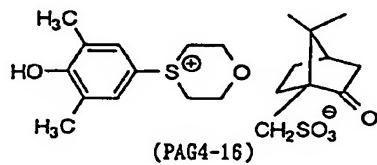
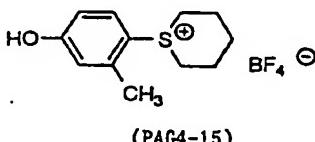
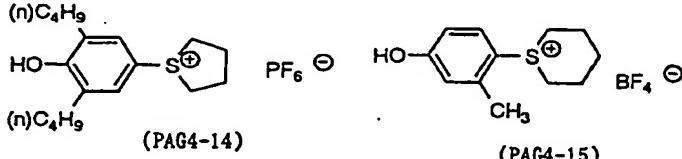
【0245】

【化110】

158

(80)

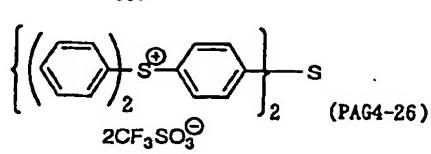
157



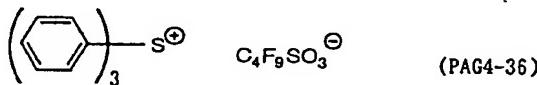
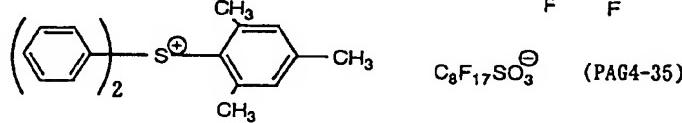
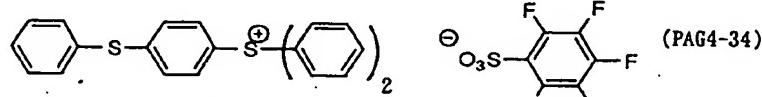
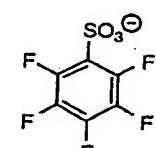
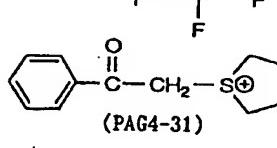
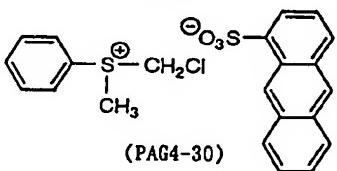
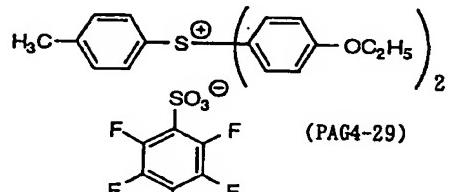
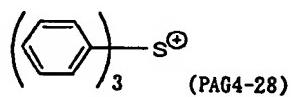
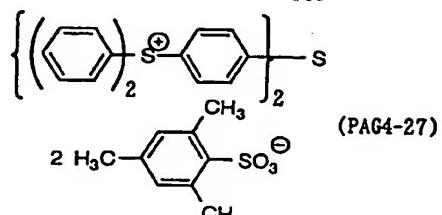
【0246】

【化111】

159



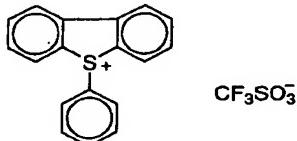
160



【0247】

【化112】

PAG4-37

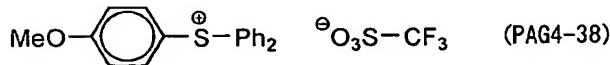


【0248】

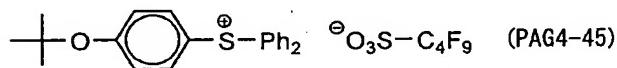
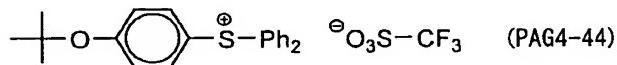
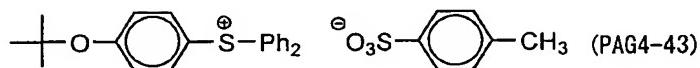
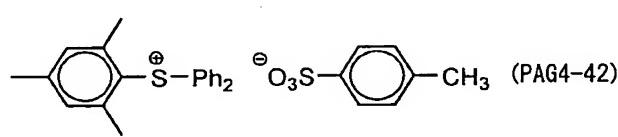
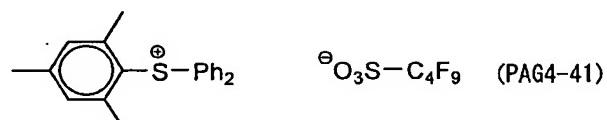
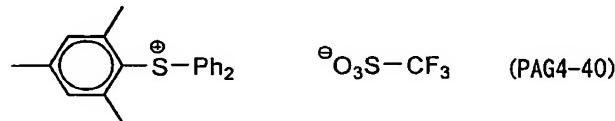
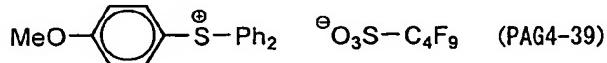
【化113】

40

161



162



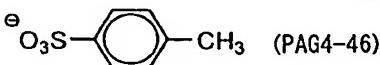
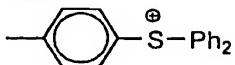
[0249]

【化 1 1 4】

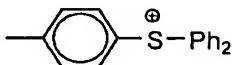
(83)

特開2002-341539

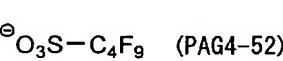
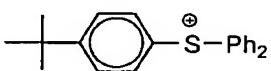
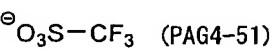
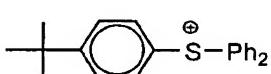
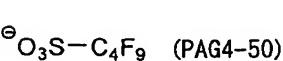
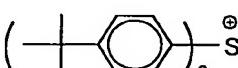
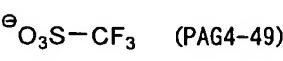
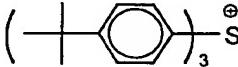
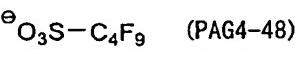
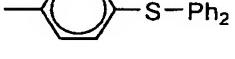
163



164



165

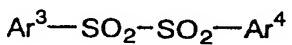


【0250】上記において、Phはフェニル基を表す。一般式（PAG3）、（PAG4）で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

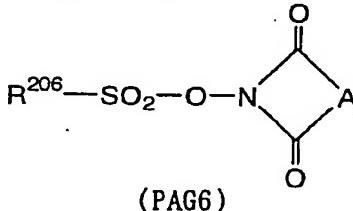
\* 【0251】（3）下記一般式（PAG5）で表されるジスルホン誘導体又は一般式（PAG6）で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0252】

【化115】



(PAG5)



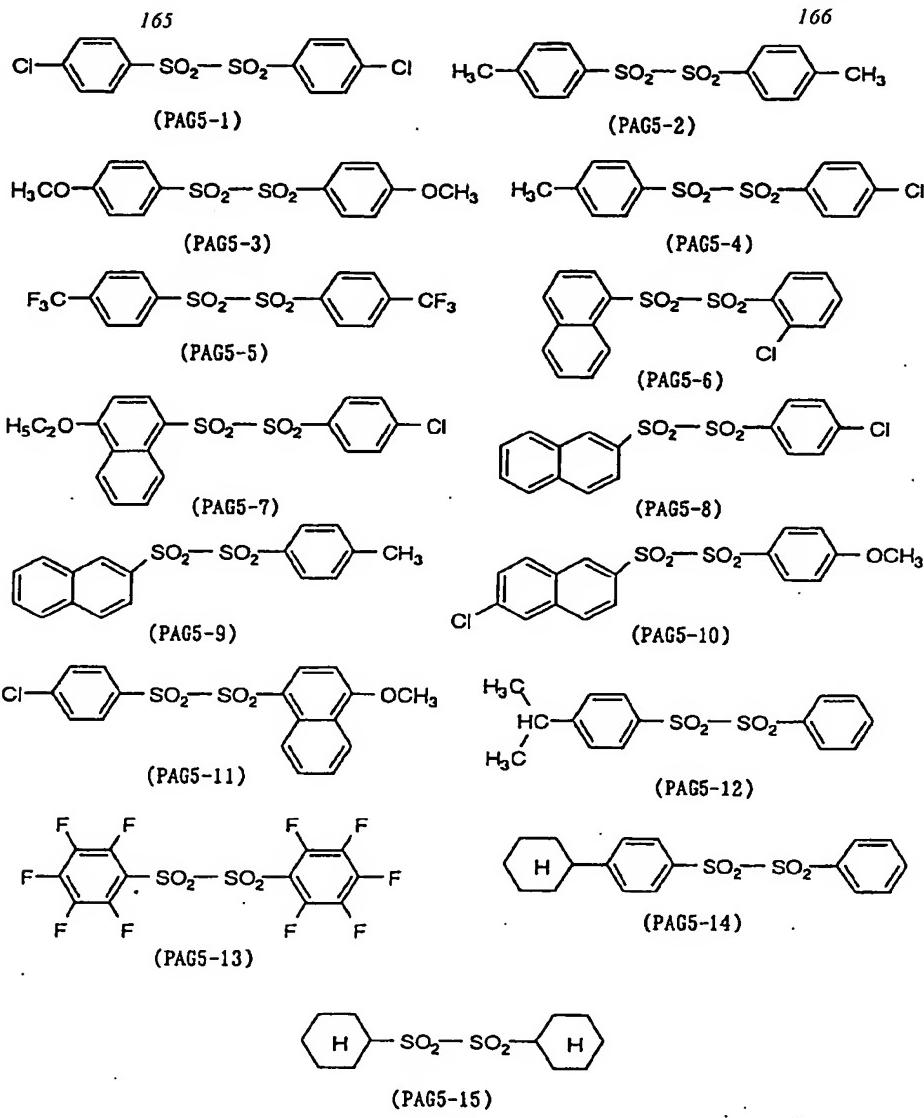
(PAG6)

【0253】式中、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。R<sup>206</sup>は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0254】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0255】

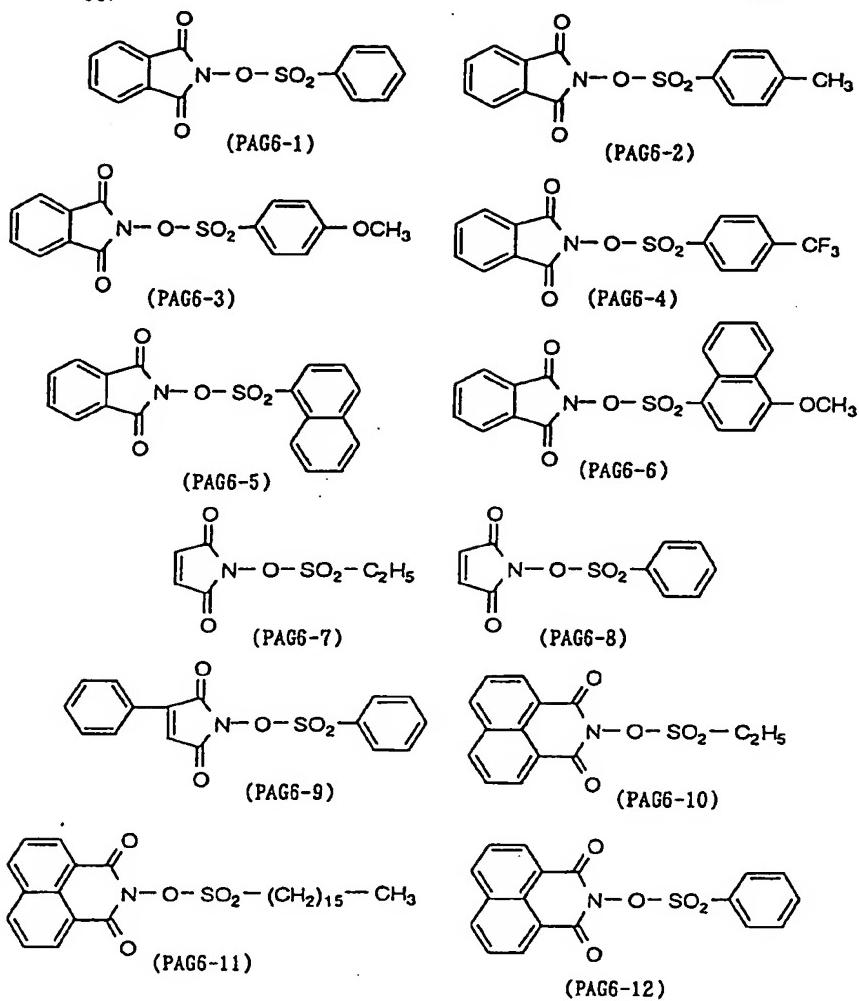
【化116】



【0256】

【化117】

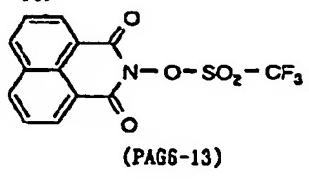
167



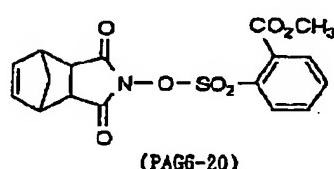
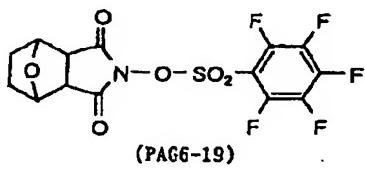
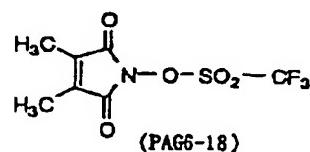
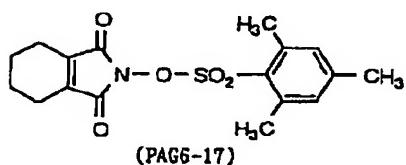
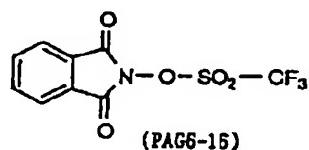
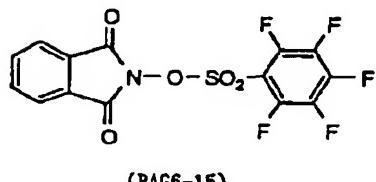
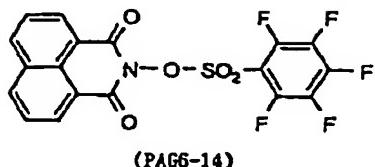
【0257】

【化118】

169

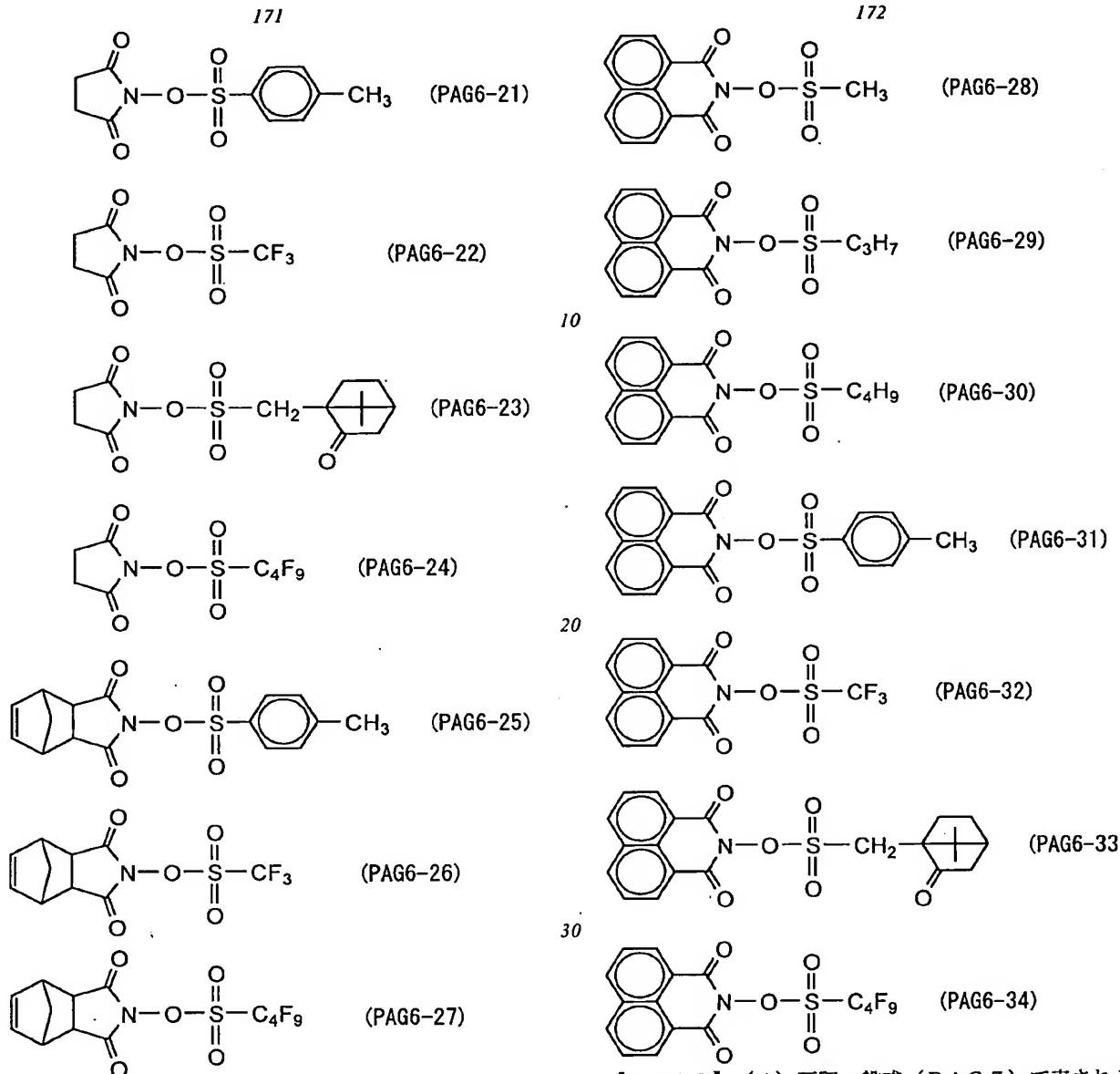


170



【0258】

【化119】

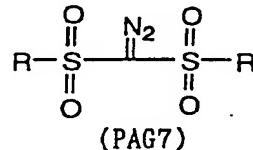


【0259】 (4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアソジスルホン誘導体。

【0260】

【化120】

40



【0261】

【0262】 ここで R は、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0263】

50 【化121】

開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フローラードFC430、431(住友シリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

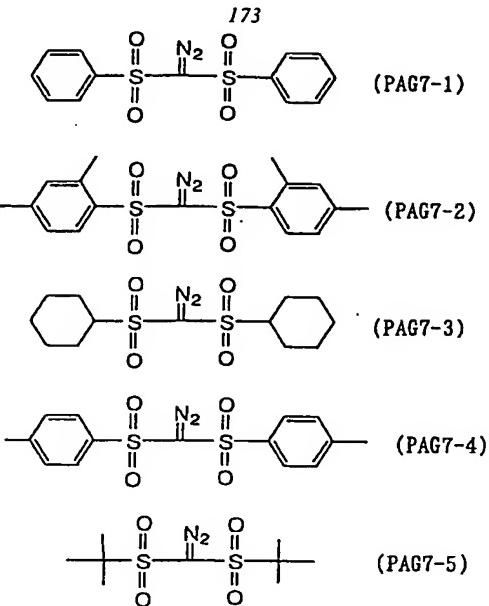
【0267】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0268】上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0269】本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

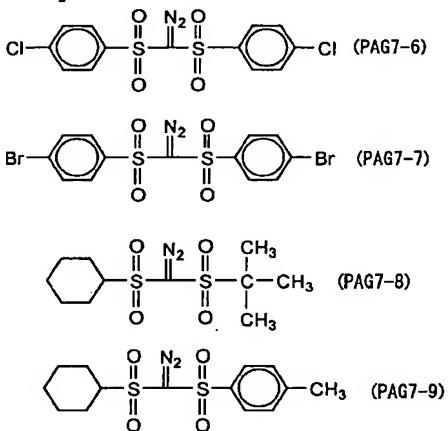
【0270】

【化124】



【0264】

【化123】



【0265】 [3] その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0266】本発明のポジ型レジスト組成物には、好ましくはフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有する。本発明のポジ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。本発明のポジ型レジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、パターンの線幅が一層細い時に特に有効であり、現像欠陥が一層改良される。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特

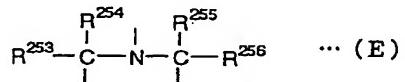
175



【0271】ここで、R<sup>250</sup>、R<sup>251</sup>及びR<sup>252</sup>は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここでR<sup>251</sup>とR<sup>252</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。

【0272】

【化125】



【0273】(式中、R<sup>253</sup>、R<sup>254</sup>、R<sup>255</sup>及びR<sup>256</sup>は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のブリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシリル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0274】含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, -テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチ

ル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペラジン、4-ビペリジノピペラジン、2-イミノピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報[0005]に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0275】特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。中でも、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲートが好ましい。

【0276】これらの含窒素塩基性化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0. 001～10重量%、好ましくは0. 01～5重量%である。0. 001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0277】本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルピン酸メチル、ビルピン酸エチル、ビルピン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0278】上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0279】本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2~1.2μmが好ましい。本発明において使用することができる無機基板とは、通常のBareSi基板、SOI基板、あるいは次に記載の無機の反射防止膜を有する基板等を挙げることができる。また、本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0280】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 $\alpha$ -シリコン等の無機膜と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スペッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-1

79509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、ARC25、シブレー社製のAC-2、AC-3、AR19、AR20等を使用することもできる。

【0281】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーダー等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0282】現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-ヌ-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0283】  
【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0284】合成例（1）樹脂（1）の合成  
ノルボルネン、無水マレイン酸、t-ブチルアクリレート、2-メチルシクロヘキシル-2-プロピルアクリレートをモル比で35/35/20/10で反応容器に仕込み、テトラヒドロフランに溶解し、固形分6.0%の溶液を調製した。これを窒素気流下65℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1mol 1%加え反応を開始させた。8時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に稀釈した後、反応混合液の5倍容量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、これをメチルエチルケトンに溶解し、5倍容量のヘキサン/t-ブチルメチルエーテル=1/1混合溶媒に再沈し、析出した白色粉体を濾取、乾燥、目的物である樹脂（1）を得た。得られた樹脂（1）のGPCによる

179

分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で12100（重畳平均）であった。また、NMRスペクトルより樹脂（1）の組成は本発明のノルボルネン／無水マレイン酸／*t*ブチルアクリレート／2-メチルシクロヘキシル-2-プロピルアクリレートをモル比で32／39／19／10であった。

\* 【0285】合成例（1）と同様の方法で以下、樹脂（2）～（14）を合成した。以下に上記樹脂（2）～（14）の組成比、分子量を示す。

【0286】

【表1】

\*

表1

樹脂	一般式(I) のモノマー	一般式(II) のモノマー	一般式(III) のモノマー	Mw
2	20/16	40	15/10	11900
3	32	37	20/8/3	10500
4	16	21	36/27	13900
5	15	22	34/29	12300
6	17	20	33/30	12400
7	18	24	32/26	13000
8	15	19	36/30	12700
9	15	20	29/10/26	13100
10	17	21	31/31	12800
11	18	17/3	30/32	13300
12	16	19	31/12/11/11	12600
13	20	22	58	14700
14	23	28	35/14	13300

【0287】また、以下に上記樹脂（1）～（14）の構造を示す。

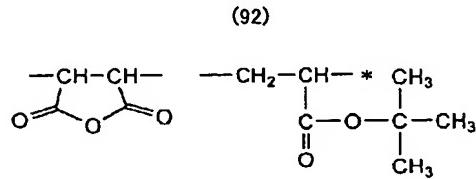
【0288】

【化126】

(92)

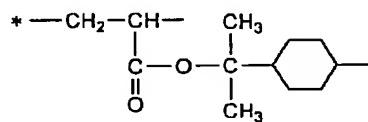
特開2002-341539

181

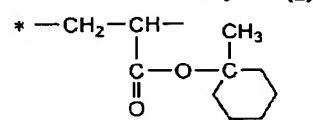
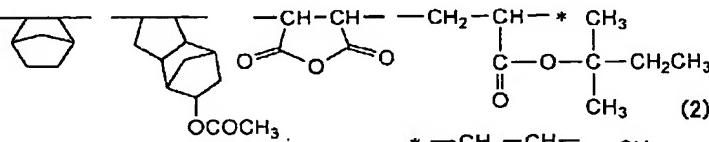


182

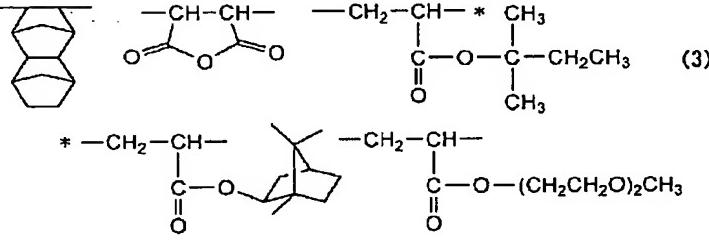
(1)



181



181



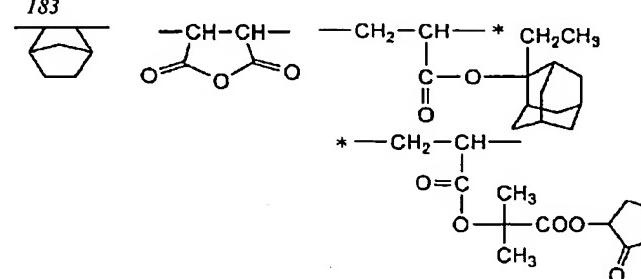
【0289】

【化127】

(93)

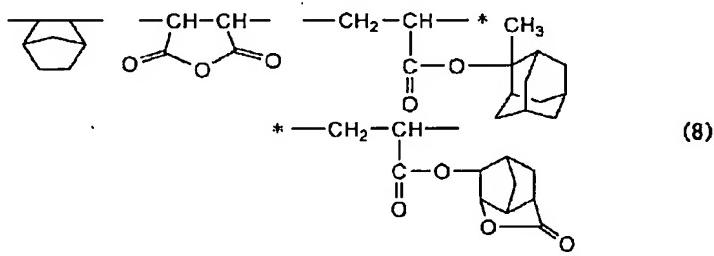
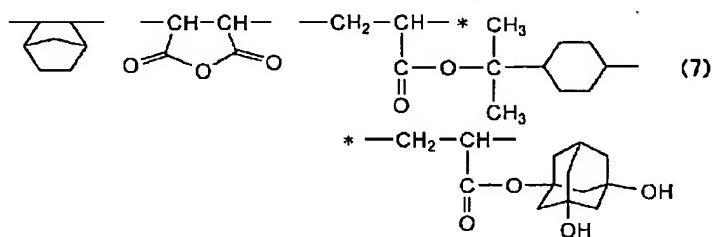
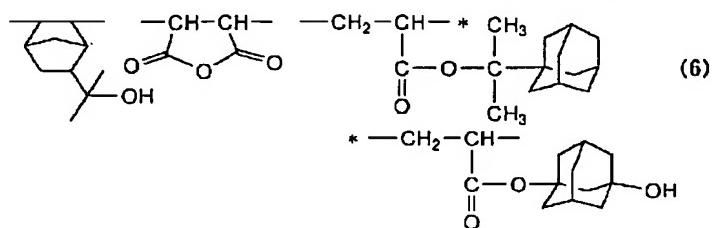
特開2002-341539

183



184

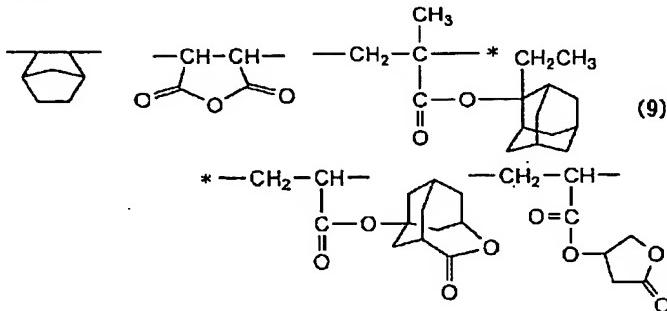
(5)



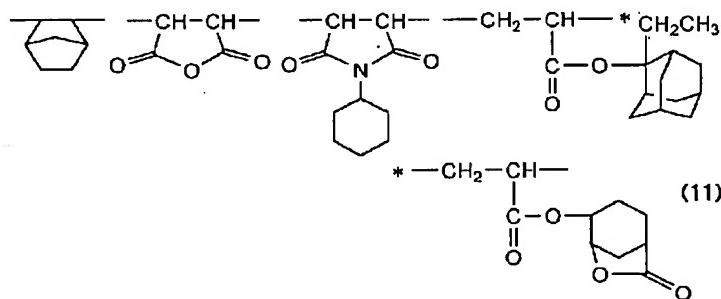
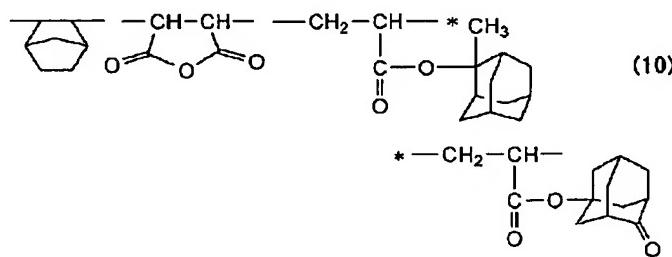
【0290】

【化128】

185



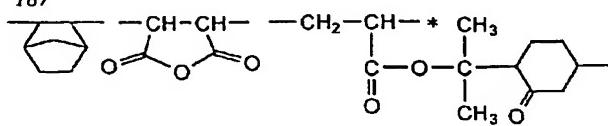
186



【0291】

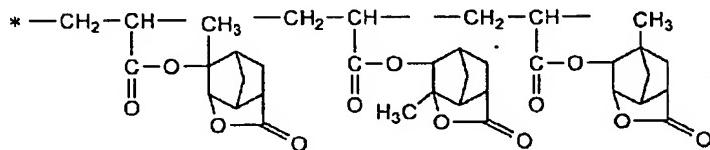
【化129】

187

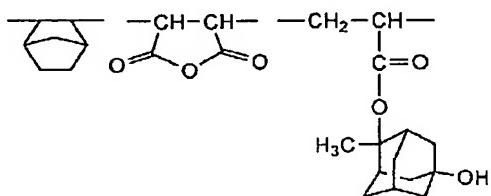


188

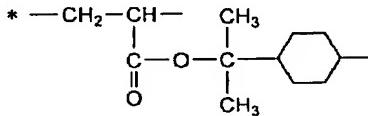
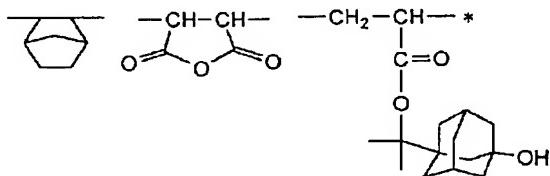
(12)



(13)



(14)



## 【0292】合成例(2) 樹脂(15)の合成

ノルボルネンカルボン酸tブチルエステル、無水マレイン酸、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、ノルボルネンラクトンアクリレートをモル比で20/20/35/25で反応容器に仕込み、メチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=1/1溶媒に溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下65℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を3mol1%加え反応を開始させた。12時間加熱した後、反応混合物を5倍量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を再度メチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=1/1溶媒に溶解させ5倍量のヘキサン/メチルtBuエーテルに投入し白色粉体を析出させ、濾過取り出した。この作業

を再度繰り返し、乾燥、目的物である樹脂(15)を得た。得られた樹脂(15)のGPCによる分子量分析(RI分析)を試みたところ、ポリスチレン換算で11600(重量平均)、残留モノマーの量は0.4%であった。また、NMRスペクトルより樹脂(15)の組成は本発明のノルボルネン/無水マレイン酸/2-メチル-2-アダマンチルアクリレート/ノルボルネンラクトンアクリレートをモル比で18/23/34/25であった。

30

40

【0293】合成例(2)と同様の方法で以下、樹脂(16)～(39)を合成した。以下に上記樹脂(16)～(39)の組成比、分子量を示す。

【0294】

【表2】

表2  
189

190

樹脂	一般式(I) のモノマー	一般式(II) のモノマー	一般式(III) のモノマー	Mw
16	24	29	31/16	12300
17	21	28	32/29	11100
18	22	27	28/23	11300
19	27	31	24/18	10700
20	32	38	20/10	9700
21	31	35	21/13	9200
22	29	35	20/16	8900
23	35	39	23/3	8700
24	28	36	22/14	10600
25	28/8	44	20	9100
26	30/6	42	22	7700
27	46	47/3	4	6300
28	37/6	48	9	6800
29	34/10	51	5	7400
30	41	43	10/6	6700
31	39	42	11/8	8800
32	36	42	10/12	9300
33	39	43	14/4	9800
34	38	42	15/5	9300
35	24	27	25/24	12600
36	19	24	40/17	9600
37	29	32	34/5	10400
38	20	25	26/5/24	13400
39	16	24	32/24/4	12700

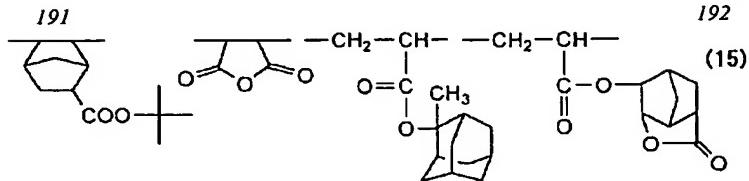
【0295】また、以下に上記樹脂（15）～（39）  
の構造を示す。

【0296】  
【化130】

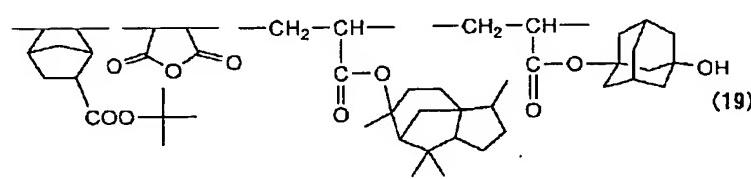
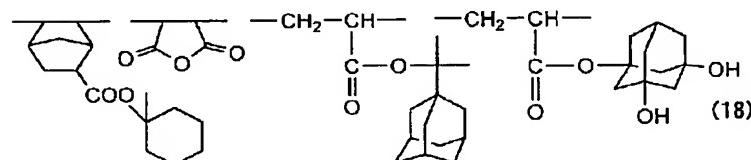
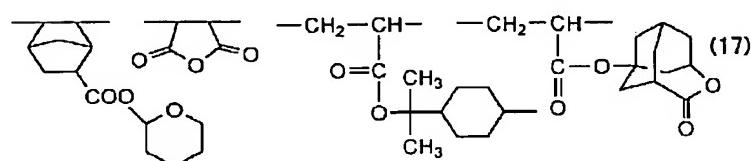
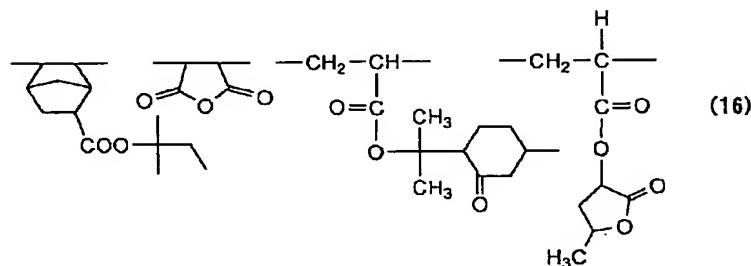
(97)

特開2002-341539

191



192

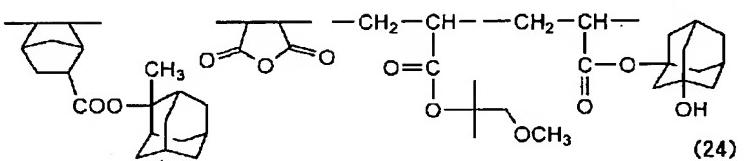
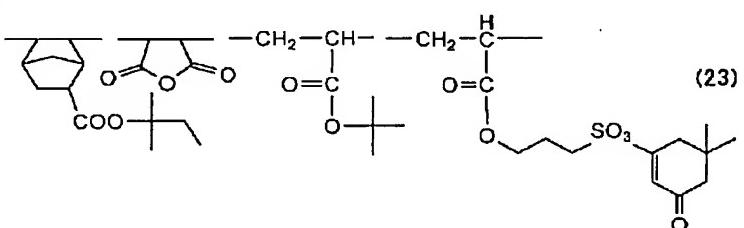
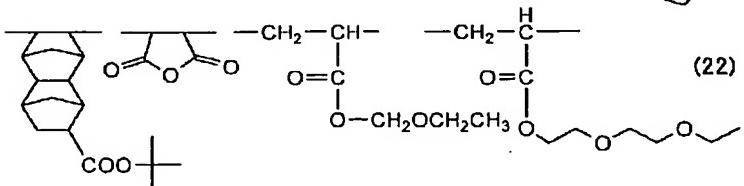
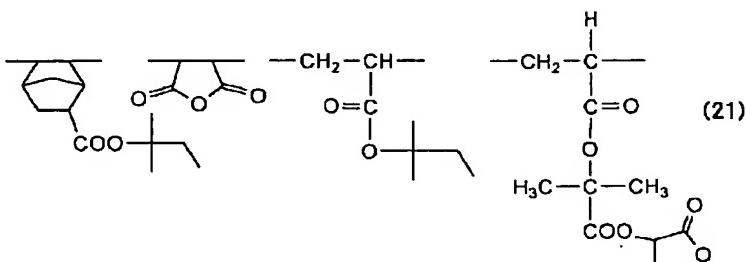
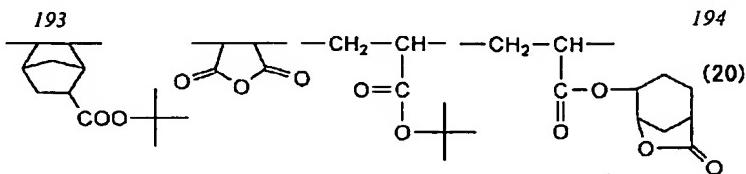


【0297】

【化131】

(98)

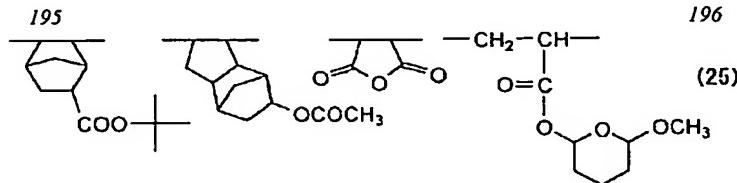
特開2002-341539



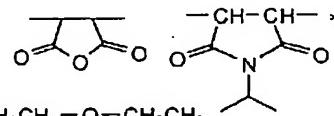
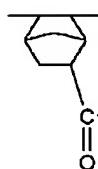
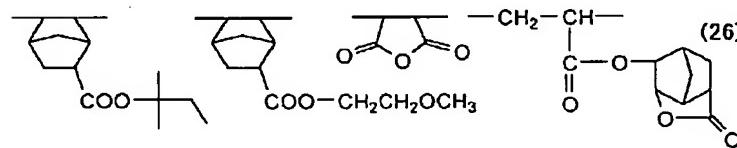
【0298】

【化 132】

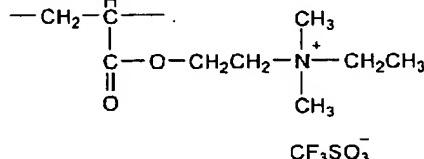
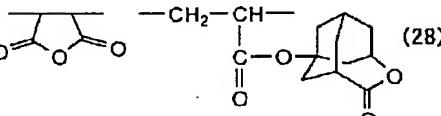
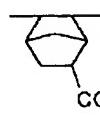
195



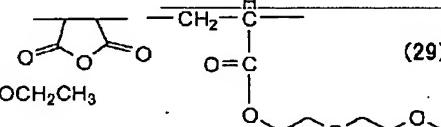
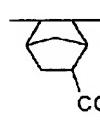
196



(27)

 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 

(28)



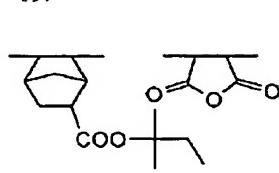
(29)

【0299】

【化133】

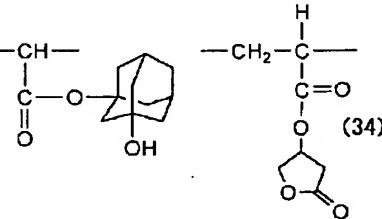
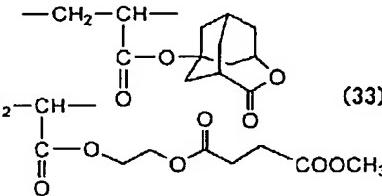
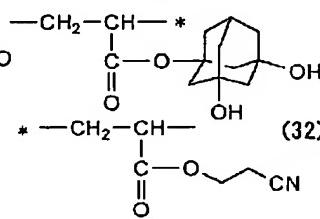
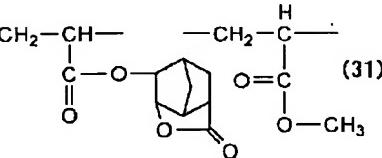
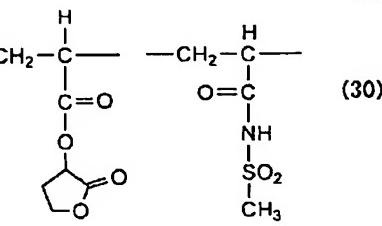
(100)

197



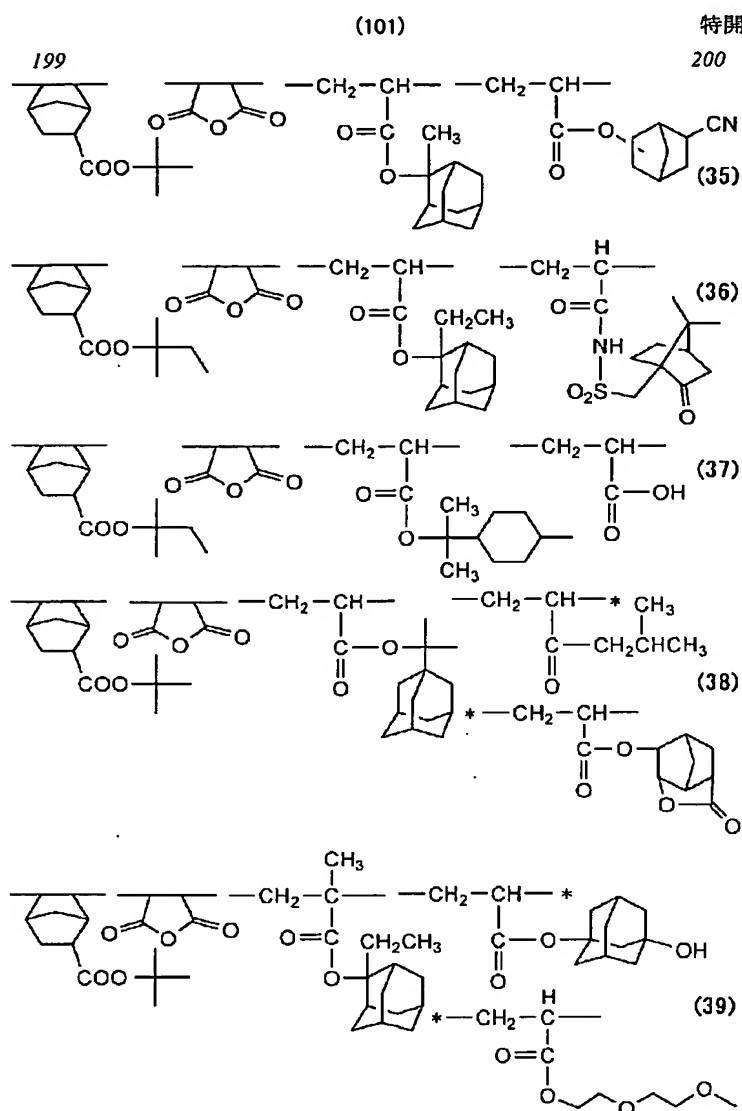
特開2002-341539

198



【0300】

【化134】



### 【0301】合成例（3） 酸発生剤 [I a-1] の合成

ジフェニルスルフオキシド 50 g をベンゼン 800 mL に溶解させ、ここに塩化アルミニウム 200 g を添加し、これを 24 時間 80°C で攪拌した。反応終了後、反応液を氷 2 L にゆっくりとそそぎ込んだ。ここに濃塩酸 400 mL を加え 70°C で 10 分加熱した。反応液を室温まで冷却後、酢酸エチルで洗浄し、濾過した。濾液に、ヨウ化アンモニウム 200 g を蒸留水 400 mL に溶かしたものを加えた。析出した粉体を濾取、水洗、酢酸エチルで洗浄、乾燥し、スルフォニウムヨージド 62 g を得た。得られたスルフォニルヨージド 48 g をメタノール 300 mL に溶解し、これに酸化銀 32 g を加えて、4 時間攪拌した。反応液をフィルター濾過した後、ビス(トリフルオロメチルスルfonyl)イミドと反応し、目的物である [Ia-1] 32 g を回収した。

### 【0302】合成例(4) 光酸発生剤 [11b-1] の合成

t-アミルベンゼン 60 g、ヨウ素酸カリウム 40 g、無水酢酸 81 g、ジクロロメタン 170 mLを混合し、氷浴にて冷却しながら濃硫酸 66.8 g を 2 時間かけて滴下した。反応液をそのまま 2 時間攪拌した後、室温で 1 晩攪拌、反応を完結させた。反応終了後、氷浴にて冷却しながら反応液に蒸留水 50 mL を滴下し、抽出、有機層を水、重曹水、水で洗浄、得られた有機層を濃縮し、ジ(t-アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩を 40 g 得た。得られた硫酸塩とビス(トリフルオロメチルスルfonyl)イミドカリウム塩を塩交換反応することにより、目的物である [1]b-1]を得た。

【0303】実施例1～39及び比較例1及び2  
(ポジ型レジスト組成物組成物の調製と評価) 上記合成  
例で合成した表3及び4に示す各成分を配合し、それぞ  
れ固形分14重量%の割合でプロピレングリコールモノ  
メチルエーテルアセテートに溶解した後、0.1μmの  
ミクロフィルターで濾過し、実施例1～39と比較例  
50 1.2のポジ型レジスト組成物を調製した。

【0304】

【表3】

表3

	樹脂 (1.5g)	光酸発生剤	塩基性 化合物 (5mg)	界面 活性剤 (5mg)
実施例1	(1)	Ia-1=40mg	1	W1
2	(2)	Ia-2=42mg	2	W1
3	(3)	Ia-3=45mg	3	W5
4	(4)	Ia-4=43mg	4	W5
5	(5)	Ia-5=40mg	5	W3
6	(6)	Ia-1/PAG4-6 =30/15mg	6	W5
7	(7)	Ia-6=45mg	6	W4
8	(8)	Ia-7=50mg	6	W5
9	(9)	Ia-8=46mg	5	W3
10	(10)	Ia-9=50mg	1	W2
11	(11)	Ia-10=46mg	2	なし
12	(12)	Ia-11=43mg	3	W1
13	(13)	Ia-12=43mg	2	W2
14	(14)	Ia-13/PAG 4-52 =30/10mg	1	W3
15	(15)	Ia-15=45mg	5	W2
16	(16)	Ia-17=60mg	5	W1
17	(17)	Ia-22/PAG 4-39 =30/30mg	4	W2
18	(18)	IIb-2=40mg	4	W5
19	(19)	IIb-7=40mg	4/5=1/1	W5
20	(20)	IIb-8/Ia-2=10/30mg	4	W5

【0305】

【表4】

	樹脂 (1.5g)	光酸発生剤	塩基性 化合物 (5mg)	界面 活性剤 (5mg)
実施例21	(21)	Ia-3/PAG4-50=30/10mg	5	W5
22	(22)	Ia-4/PAG 6-27=30/10mg	4	W5
23	(23)	Ia-5/PAG 7-5=40/10mg	5	W5
24	(24)	Ia-6=45mg	4	W3
25	(25)	Ia-10/PAG 4-35=20/20mg	5	W3
26	(26)	Ia-17/PAG 4-17=45/30mg	5	W1
27	(27)	Ia-23/PAG 4-52 =45/29mg	3	W1
28	(28)	Ia-21/PAG 4-50 =60/32mg	2	W1
29	(29)	Ia-17/PAG 4-48 =50/40mg	1	W2
30	(30)	Ia-22/PAG 4-52 =20/30mg	2	W2
31	(31)	Ia-19=50mg	なし	W5
32	(32)	Ia-4/PAG 4-6/PAG 4-5 =30/10/10mg	5	W5
33	(33)	Ia-3=46mg	4	W5
34	(34)	Ia-2=44mg	4	W5
35	(35)	Ia-1=42mg	3	W5
36	(36)	Ia-10=45mg	2	W5
37	(37)	Ia-14=46mg	1	W3
38	(38)	Ia-11=50mg	3	W1
39	(39)	Ia-2=43mg	5	W5
比較例 1	(2)	PAG 4-5=40mg	1	W1
2	(3)	PAG 3-5=40mg	1	W1

## 【0306】界面活性剤としては、

W1：メガファックF176（大日本インキ（株）製） 30

（フッ素系）

W2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）

（フッ素及びシリコーン系）

W3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学  
工業（株）製）

W4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W5：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）  
製）を表す。

## 【0307】アミンとしては、

1は、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0] -5-ノ  
ネン(DBN)を表し、2は、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-  
ピペリジル)セバゲート

3は、トリn-ブチルアミン

4は、トリフェニルイミダゾール

5は、アンチピリン

6は、2, 6-ジイソプロピルアニリン  
を表す。【0308】（評価試験）初めにBrewer Sci  
ence社製ARC-25をスピンドルコーターを利用して 50

シリコンウエハー上に78nm塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型フォトレジスト組成物溶液をスピンドルコーターを利用して塗布し、150°Cで90秒間乾燥、約0.4μmのポジ型フォトレジスト膜を作成し、それにマスクを通してArFエキシマレーザーステッパー（ISI社製 NA=0.6）で露光した。露光後の加熱処理を130°Cで90秒間行い、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリノンスし、レジストパターンプロファイルを得た。これらについて、以下のように解像力、露光マージンを評価した。これらの評価結果を表5及び6に示す。

【0309】解像力：0.14μmのマスクパターンを再現する露光量に於ける限界解像力を示す。

露光マージン：0.14μmのラインアンドスペース(1/1)のマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とし、0.14μm±10%の線幅を再現する露光量幅を最適露光量で割った値を100分率(%)で表した。数字が大きいほど露光量変化に対して線幅変化が少ない。

## 【0310】

【表5】

205

206

表5

	解像力 ( $\mu\text{m}$ )	露光マージン (%)
実施例1	0.125	13
2	0.125	9
3	0.125	9
4	0.125	10
5	0.125	9
6	0.125	14
7	0.13	12
8	0.125	9
9	0.125	10
10	0.125	9
11	0.13	8
12	0.125	13
13	0.125	10
14	0.125	14
15	0.125	11
16	0.125	14
17	0.125	14
18	0.1275	13
19	0.1275	13
20	0.125	11

【0311】

【表6】

表6

	解像力 ( $\mu\text{m}$ )	露光マージン (%)
実施例21	0.125	11
22	0.125	10
23	0.125	10
24	0.125	10
25	0.125	11
26	0.125	11
27	0.125	10
28	0.125	11
29	0.125	10
30	0.125	11
31	0.1325	8
32	0.125	13
33	0.125	10
34	0.125	9
35	0.125	11
36	0.125	11
37	0.125	14
38	0.125	14
39	0.125	10
比較例1	0.14	2
2	解像せず	0

【0312】表5及び6の結果から明らかのように、本発明のポジ型レジスト組成物は、解像力、露光マージンが優れていることが判る。

【0313】

【発明の効果】本発明は、解像力、露光マージンの優れたポジ型レジスト組成物を提供することができる。従つて、本発明のポジ型レジスト組成物は、遠紫外光、特にArFエキシマレーザー光を使用するミクロファブリケーションに好適に使用することができる。

10

20

30

40

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークド(参考)
C 0 8 K	5/34 5/36	C 0 8 K	5/34 5/36
C 0 8 L	33/04 45/00	C 0 8 L	33/04 45/00
G 0 3 F	7/004	G 0 3 F	7/004
	5 0 1 5 0 4		5 0 1 5 0 4
H 0 1 L	21/027	H 0 1 L	21/30
			5 0 2 R

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA02 AB16 AC04 AC08  
AD03 BE00 BG00 CC04 CC20  
FA03 FA12 FA17  
4J002 BG041 BG051 BG071 BG131  
BH021 BK001 ER027 EU027  
EU047 EU077 EU097 EU127  
EU137 EU147 EU186 EU207  
EU216 EU237 EV216 EV236  
EV266 EV296 EV306 FD206  
FD207 GP03  
4J100 AJ02T AK32Q AL04R AL08R  
AL08S AL08T AM47Q AM47T  
AR09P AR11P BA02P BA02R  
BA02T BA03P BA03Q BA03S  
BA04P BA05P BA06P BA11P  
BA11Q BA11S BA11T BA15P  
BA15S BA15T BA16P BA32T  
BA34P BA40P BA40T BA55Q  
BA55T BA58P BA58T BB07Q  
BC04P BC07P BC07Q BC07T  
BC08T BC09P BC09S BC12P  
BC23T BC53P BC53S CA03  
CA06 JA38

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成18年1月19日(2006.1.19)

【公開番号】特開2002-341539(P2002-341539A)

【公開日】平成14年11月27日(2002.11.27)

【出願番号】特願2001-149620(P2001-149620)

【国際特許分類】

【手続補正書】

【提出日】平成17年11月29日(2005.11.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

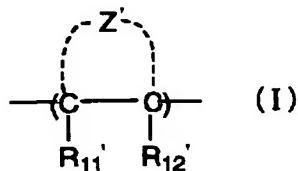
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物において、

(A) の樹脂が、下記一般式(I)で表される繰返し構造単位、一般式(II)で表される繰返し構造単位、及び一般式(III)で表される繰返し構造単位を有する樹脂であり、(B) の化合物が、下記一般式(Ia)又は一般式(Ib)で表される化合物であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】

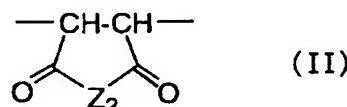


式(I)中:

$R_{11}'$ ,  $R_{12}'$ は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す。

$Z'$ は、結合した2つの炭素原子( $C-C$ )を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

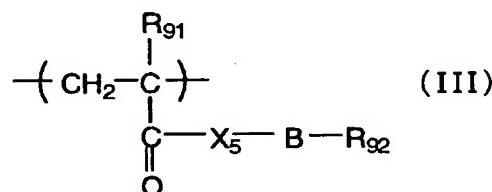
【化2】



一般式(II)中:

$Z_2$ は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。ここで $R_{41}$ は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は $-OSO_2-$  $R_{42}$ を表す。 $R_{42}$ は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脑残基を表す。

【化3】



一般式(III)中:

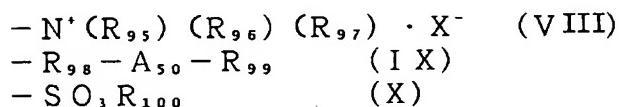
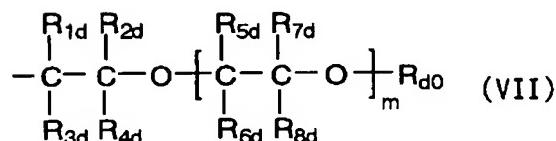
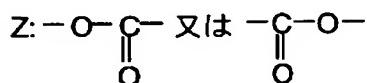
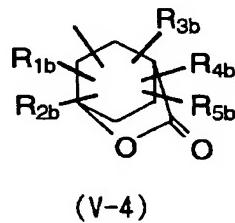
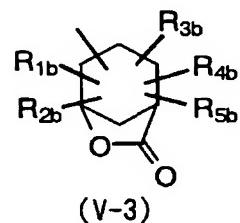
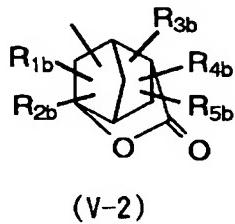
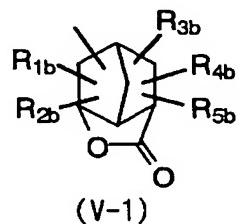
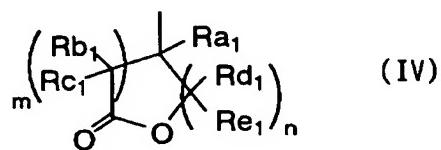
$R_{91}$ は、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子又は $-CN$ を表す。

$X_5$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{93}-$ 、又は $-NR_{93}SO_2-$ を表す。 $R_{93}$ は、水素原子、鎖状又は環状アルキル基を表す。

$B$ は、単結合または連結基を表す。

$R_{92}$ は、水素原子、鎖状又は環状アルキル基、アルコキシ基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、 $-COOR_{94}$ 、又は下記一般式(IV)～(X)のいずれかで表される基を表す。 $R_{94}$ は、水素原子、または鎖状又は環状アルキル基を表す。

【化4】



式 (IV)において、 $R_{a1}$ 、 $R_{b1}$ 、 $R_{c1}$ 、 $R_{d1}$ 、及び $R_{e1}$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。m、nは各々独立に0～3の整数を表し、m+nは、2以上6以下である。

式 (V-1)～(V-4)において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル

基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R<sub>1b</sub>～R<sub>5b</sub>の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

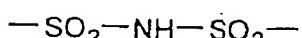
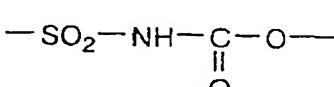
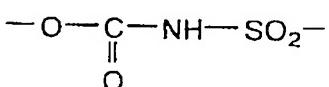
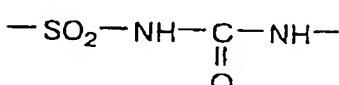
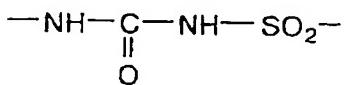
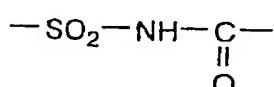
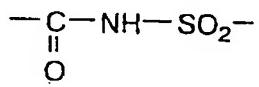
式(VII)において、R<sub>1d</sub>～R<sub>8d</sub>は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。R<sub>9d</sub>は、水素原子、鎖状または環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。mは、1～10の整数を表す。

式(VIII)中、R<sub>9s</sub>～R<sub>9t</sub>は、各々独立に、水素原子、鎖状または環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。但し、R<sub>9s</sub>～R<sub>9t</sub>は互いに結合して非芳香環、芳香環を形成しても良い。X<sup>-</sup>は、R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>を表す。Rは脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

式(IX)中、R<sub>8s</sub>は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合せた2価の基を表す。

A<sub>5o</sub>は、下記に示す官能基のいずれかを表す。

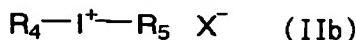
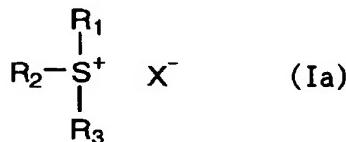
【化5】



R<sub>9s</sub>は、水素原子またはアルキル基を表す。

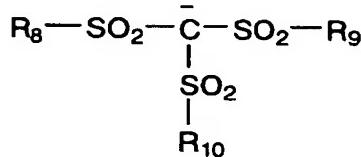
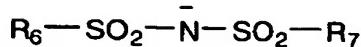
式(X)中、R<sub>10o</sub>は、鎖状又は環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

【化6】



(上記式中、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。但し、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよく、また、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>とは、互いに結合して環を形成してもよい。X<sup>-</sup>は、下記のアニオンのいずれかを表す。)

【化7】

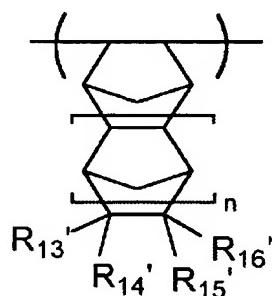
$X^-$ ;

(上記式中、 $R_6 \sim R_{10}$ は、各々独立に、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素基を表す。但し、 $R_6$ と $R_7$ とは、互いに結合して環を形成してもよく、また、 $R_8 \sim R_{10}$ の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよい。)

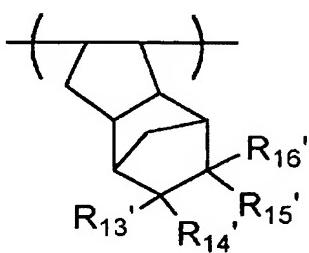
【請求項2】前記一般式(I)における $Z'$ が、結合した2つの炭素原子( $C-C$ )を含み、置換基を有してもよい有橋式脂環式構造を形成するための原子団を表すことを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】前記一般式(I)が、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【化8】



(II-A)



(II-B)

式(II-A)、(II-B)中：

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_s$ 、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A'-R_{17}'$ 、又は置換基を有してもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。

ここで、 $R_s$ は、置換基を有してもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の $-Y$ 基を表す。

$X$ は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NH_2SO_2-$ 又は $-NH_2SO_2NH-$ を表す。  
 $A'$ は単結合又は2価の連結基を表す。

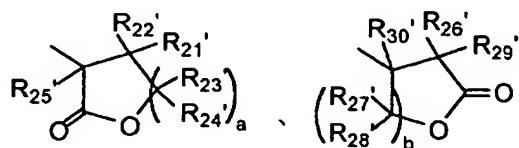
また、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 $n$ は0又は1を表す。

$R_{17}'$ は、 $-COOH$ 、 $-COOR_s$ 、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有してもよいアルコキシ基、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ 又は下記の $-Y$ 基を表す。

$R_6$ は、置換基を有してもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。

$-Y$ 基；

【化9】



(-Y基中、R<sub>21'</sub>～R<sub>30'</sub>は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。a, bは1又は2を表す。)

【請求項4】更に、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】更に有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜を露光、現像することを特徴とするパターン形成方法。